

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

INFORMATIONS INTERNES sur
L'AGRICULTURE

Teneur en métaux lourds
des jus de fruits et produits similaires

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

DIRECTION GÉNÉRALE DE L'AGRICULTURE

Direction Économie Agricole – Division Bilans, Études, Informations Statistiques

*La reproduction, même partielle, du contenu de ce rapport est subordonnée
à la mention explicite de la source*

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

INFORMATIONS INTERNES sur **L'AGRICULTURE**

Teneur en métaux lourds
des jus de fruits et produits similaires

AVANT-PROPOS

Cette étude a été entreprise dans le cadre du programme d'études de la Direction Générale de l'Agriculture de la Commission des Communautés Européennes.

Elle a été confiée à l'Institut für Lebensmitteltechnologie - Frucht- und Gemisetechnologie - der Technischen Universität Berlin et a été réalisée par le Prof. Dr.-Ing. H.J. BIELIG en collaboration avec le Dr.-Ing. H. TREPTOW et le Dipl.-Ing. A. MIXA.

Ont participé aux travaux les Divisions "Bilans, Etudes, Informations Statistiques" et "Harmonisation des dispositions législatives, réglementaires et administratives dans le secteur des produits végétaux et alimentaires".

- Langue originale : Allemand

La présente étude ne reflète pas nécessairement les opinions de la Commission des Communautés Européennes dans ce domaine et n'anticipe nullement sur l'attitude future de la Commission en cette matière.

Partie I		Page
I. 0000	Sommaire	
II. 1000	Objectifs	5
2000	Généralités	7
3000	Aperçu des ouvrages sur l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure et le zinc	11
3100	L'arsenic	11
3110	Remarques préliminaires générales	11
3120	Généralités	11
3130	Incidence de l'emballage et de l'entreposage	12
3140	Réduction de la teneur en arsenic	12
3150	Méthodes permettant de déterminer la teneur en arsenic	14
3160	Littérature	16
3200	Le plomb	18
3210	Généralités, origine et teneurs	18
3220	Causes de la contamination	19
2230	Incidence de l'emballage et de l'entreposage	29
3240	Réduction de la teneur en plomb	36
3250	Méthodes de détermination de la teneur en plomb	44
3260	Littérature	47
3300	Le cadmium	59
3310	Généralités, origine et teneurs	59
3320	Causes de la contamination	63
3321	Contamination par les gaz d'échappement des véhicules à moteur	63
3322	Contamination par l'industrie et par les combustibles fossiles	64
3323	Absorption et répartition	65
3330	Incidence de l'emballage et de l'entreposage	67
3340	Réduction de la contamination par le cadmium	68
3350	Méthodes permettant de déterminer la teneur en cadmium	71

	page
3360 Littérature	72
3400 Mercure	77
3410 Généralités, origine et teneurs	77
3420 Contamination par le mercure	80
3430 Réduction de la teneur en mercure	82
3440 Méthodes permettant de déterminer la teneur en mercure	83
3450 Littérature	84
3500 Etain	88
3510 Généralités, origine et teneurs	88
3520 Incidence de l'emballage et de l'entreposage	89
3530 Réduction de la teneur en étain	103
3540 Méthodes permettant de déterminer la teneur en étain	108
3550 Littérature	109
4000 Tableau des valeurs recueillies dans les ouvrages consacrés à l'arsenic, au plomb, au cadmium et à l'étain	113
4100 Discussion	154
4200 Littérature	156

Partie II

Sommaire

	page
5000 Calcul des teneurs en métaux lourds dans les jus de fruits allemands	158
5100 Produits analysés	158
5200 Méthode opératoire	160
5300 Arsenic	161
5310 Teneur maximale recommandée	178
5400 Plomb	179
5410 Teneur maximale recommandée	192
5500 Cadmium	194
5510 Teneur maximale recommandée	207
5600 Mercure	208
5610 Teneur maximale recommandée	213
5700 Synthèse	214

1000

OBJECTIFS

Le Conseil des Communautés européennes procédera prochainement à une harmonisation des législations relatives aux jus de fruit. A cet effet, il faudra fixer des critères de pureté pour les jus de fruit, ce qui implique également la détermination des quantités maximales des teneurs en métaux lourds.

Par conséquent, une analyse systématique des métaux lourds tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium et le mercure, doit permettre de calculer les valeurs concernant les teneurs en métaux lourds dans les jus de fruit et autres produits semblables.

Pour pouvoir indiquer les quantités maximales il faut rassembler les données relatives aux teneurs en métaux lourds actuellement dispersées dans la littérature à ce sujet.

En conséquence, la présente étude peut être subdivisée en deux groupes de problèmes :

1. Détermination des données et des incidences sur la teneur en métaux lourds (arsenic, plomb, cadmium, mercure et zinc) grâce à une étude des ouvrages consacrés à ce sujet.

A cette occasion, nous exposerons les connaissances actuelles en ce qui concerne :

- la détermination des causes principales de pollution
- l'incidence de l'emballage utilisé et/ou de la nature du jus de fruit
- l'incidence des conditions d'entreposage, principalement de la durée de l'entreposage et de la température de l'entrepôt, sur la teneur en métaux lourds
- les possibilités de réduction de la contamination.

2. Des analyses expérimentales dans le cadre de la présente étude doivent permettre de recueillir systématiquement des valeurs concernant la teneur en métaux lourds dans les jus de fruit et produits semblables. Par ailleurs, il faut préconiser des méthodes qui peuvent être utilisées généralement en vue de l'obtention de ces données.

Les jus analysés sont fournis par des firmes membres du "Verband der Deutschen Fruchtsaftindustrie" (Association des industries allemandes de fabrication de jus de fruit) ce qui leur confère la valeur probante nécessaire à l'objectif poursuivi.

La présente étude concerne l'analyse des ouvrages spécialisés visée au point 1. Les analyses expérimentales mentionnées au point -2 sont encore en cours et feront l'objet d'une communication séparée.

2000

GENERALITES

Dans une étude basée sur l'utilisation de l'ordinateur MEADOWS (x) montre les liens qui existent entre la pollution de l'environnement et l'évolution future de la terre et de l'humanité. Dans le cadre de la pollution de l'environnement qui est déterminée par plusieurs facteurs, il fournit également un rapport sur le rôle que jouent le plomb, le cadmium et le mercure. Il indique les dangers de ces métaux lourds que l'on connaît déjà mais dont on ne sait encore que très peu de chose de leurs effets à long terme.

La toxicité de l'arsenic et du plomb, de même que celle du mercure est connue depuis longtemps parce que ces métaux et leurs alliages ont été découverts et utilisés très tôt par l'homme.

Ce n'est qu'au cours des années qui suivirent la deuxième guerre mondiale que des données concernant la toxicité du cadmium ont pu être recueillies à la suite de son utilisation technique de plus en plus fréquente.

Parmi les métaux lourds analysés dans la présente étude, le zinc occupe une position spéciale ; sa toxicité est relativement faible de sorte qu'il peut être utilisé pour la confection d'emballages qui sont en contact direct avec les denrées alimentaires (boîtes en fer blanc simples).

A la suite de l'accroissement de la pollution de l'environnement mais également des mesures de lutte contre les parasites, de la transformation de la matière première, de l'entreposage des produits finis et d'autres facteurs les métaux lourds aboutissent dans les denrées alimentaires d'origine végétale et sont absorbés par l'homme.

(x) MEADOWS, D. Grenzen des Wachtstums (limites de la croissance)
dva Stuttgart 1971

Cette théorie est illustrée, de façon générale, par le circuit représenté ci-dessous.

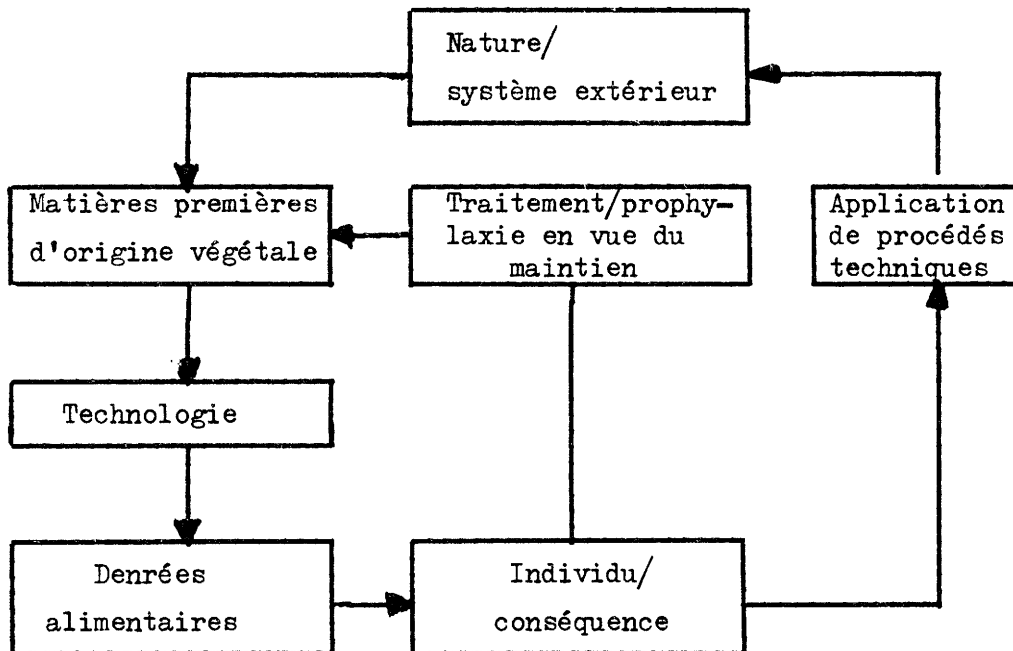


Fig. 1 : Circuit des métaux lourds dans l'air

Ce circuit montre les possibilités de principe d'incidence de la teneur en métaux lourds dans les denrées alimentaires.

Le graphique suivant montre l'incidence de la teneur en métaux lourds en cours de fabrication et de production de denrées alimentaires d'origine végétale.

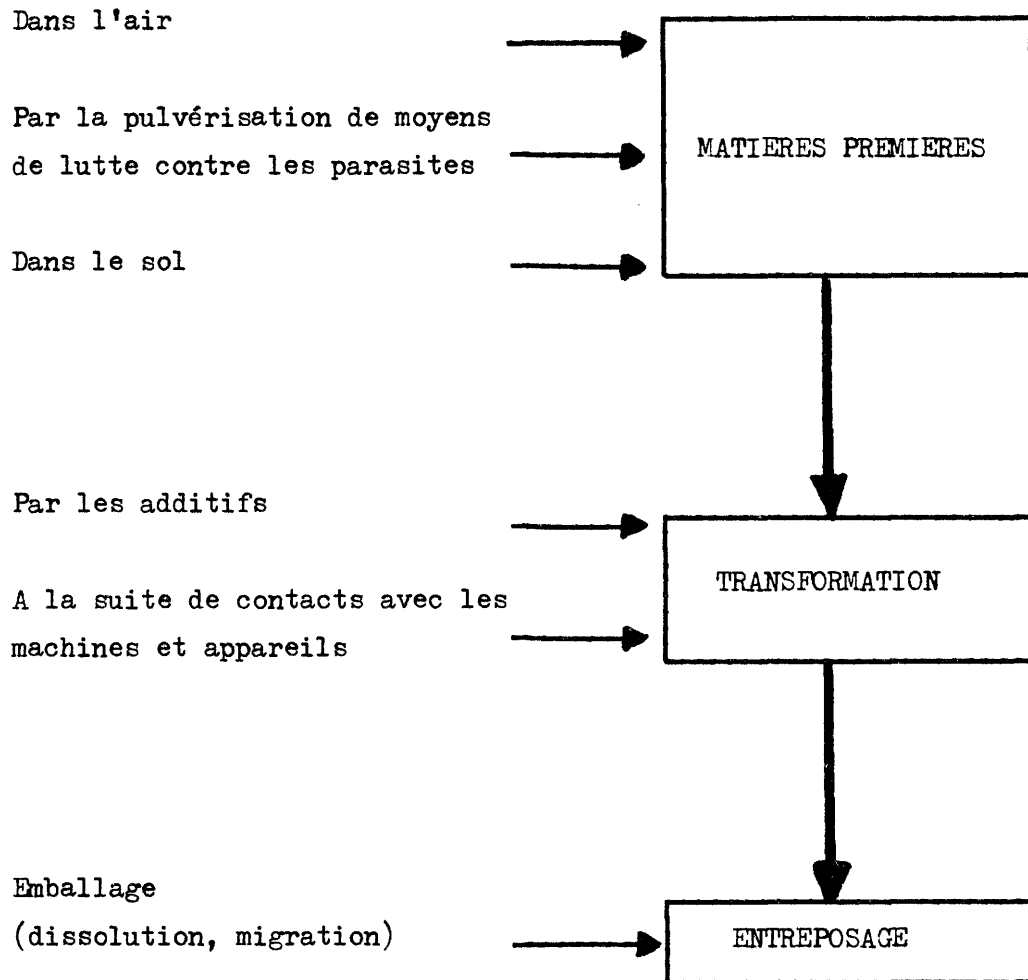


Fig. 2 : Représentation schématique de l'absorption de métaux lourds dans les denrées alimentaires d'origine végétale

La connaissance des sources de contamination permet d'envisager des possibilités de réduction de la teneur en métaux lourds dans les denrées alimentaires d'origine végétale.

Dans le texte ci-dessous les possibilités de réduction sont réparties en

1. réduction active et
2. réduction passive.

Par "réduction active" on entend un procédé qui permet de réduire la teneur en métaux lourds dans le produit semi-fini ou fini sans préjudice pour la qualité. Par produit semi-fini ou fini on entend un produit qui se trouve dans un état caractéristique (par exemple, le produit semi-fini et le produit fini en ce qui concerne le jus de pomme est constitué par le jus à la sortie du pressoir). Il s'agit ici principalement de procédés technologiques visant à réduire la teneur en métaux lourds.

Par "réduction passive" on entend toutes les possibilités qui éliminent, dans toute la mesure du possible, un contact entre le métal lourd et la denrée alimentaire ou la matière première. Il s'agit entre autres de mesures adoptées par le législateur (par exemple, la loi sur le plomb dans l'essence), de mesures concernant les cultures et l'utilisation de moyens d'emballage à faible teneur ou à teneur en métaux lourds.

3000 APERCU DES OUVRAGES SUR L'ARSENIC, LE PLOMB, LE CADMIUM, LE MERCURE
ET LE ZINC

3100 L'arsenic

3110 Remarque préliminaire générale

Comparativement aux autres éléments traités, il n'a été possible de consulter que très peu d'ouvrages sur l'arsenic.

3120 Généralités

La concentration de l'arsenic dans la couche supérieure de la croûte terrestre est de 1,7 ppm. Le trioxyde d'arsenic (As_2O_3) est un composant des produits utilisés dans la lutte contre les parasites (arséniate de plomb, arséniate de calcium Ca (II) -acétyl- arsénite ou vert de Paris), dans les produits de conservation du bois et dans les produits pharmaceutiques(4).

En République Fédérale d'Allemagne la législation contient l'interdiction de dépasser une concentration d'arsenic de 0,1 ppm (en rapport avec la réglementation relative à la protection des plantes) (9). Un règlement concernant la contamination de l'environnement autorise une teneur en arsenic dans les jus de fruit de l'ordre de 0,2 ppm (1).

Abstraction faite des données figurant dans le tableau ci-après, les valeurs que l'on a pu obtenir dans les ouvrages consacrés aux fruits et légumes sont peu nombreuses. Ces tableaux doivent être examinés en tenant compte du fait que depuis 1942 l'utilisation, en Allemagne ainsi que dans d'autres pays, d'arsenic dans les solutions pulvérisées a été interdite.

La teneur de certains moyens de clarification tels qu'ils sont également utilisés dans l'industrie des jus de fruit, ont été calculés comme suit par GOMES (5) :

Charbon actif	0,30 - 35,2 ppm d'As
Kieselgur	0,23 - 1,1 ppm d'As
Bentonite	0,2 - 1,1 ppm d'As
Gélatine	0,8 ppm d'As
Tanin	1,15 ppm d'As

Ces teneurs sont négligeables étant donné que les quantités utilisées de moyens de clarification sont relativement faibles.

3130 Il n'a pas été possible de recueillir des informations concernant l'incidence de l'emballage et des conditions d'entreposage sur la teneur en arsenic dans les denrées alimentaires.

3140 Réduction de la teneur en arsenic

Les méthodes normales de traitement des jus de fruit ne permettent pas une élimination effective de l'arsenic, même pas la "Blauschöpfung", la clarification au moyen de ferrocyanure de potassium. Même la "Rotschöpfung" (clarification rouge) n'a pas permis d'atteindre cet objectif et cette méthode a été interdite vu le danger qu'elle présente en permettant l'absorption simultanée de fer. Encore le vin offre-t-il la possibilité d'une élimination d'arsenic au moyen de la lie de la levure. L'arsenic est absorbé par la levure en tant que sulfure d'arsenic colloïdal ou en tant qu'arsenic élémentaire (4).

Produit	Pays	Teneur ppm As	Année	Remarque
Jus de raisin	D ^X	0,50-7,5		Pulvérisé avec produit contenant de l'arsenic
Jus de raisin	D	0 -2,5		Pulvérisé avec produit contenant de l'arsenic
Jus de pomme	D	0 -0,6	1929	
Cidre	D	0 -2,1	1933	
Moût de raisin	D	0 -4,46	1931/32	
Moût de raisin	D	0 -4,4	1906/32	
Moût de raisin	D	3,9-4,2	1935	Pulvérisé
Grains de raisin	F ^{XX}	0,09-0,75		

Tableau 1 : Teneur en arsenic de certains produits (après (4))

D^X = Allemagne

F^{XX} = France

Dans leur tableau synoptique sur les métaux lourds dans les denrées alimentaires ,

HALLER et BERGNER (7) donnent les teneurs suivantes :

Pommes	maximum 0,077 ppm AS
	moyenne 0,067 ppm AS
Gélatine	0 -1,7 ppm AS
Pectine	1 ppm AS

ESCHNAUER (3) a calculé pour le vin les teneurs suivantes :

Spätburgunder

"Horn" 0,0035 ppm As

Vin de qualité

marchande 0,02 ppm As

La réduction passive réside dans l'interdiction d'utiliser des solutions à pulvériser contenant de l'arsenic étant donné que la pulvérisation doit être considérée comme la source principale de la contamination par l'arsenic.

3150

Méthodes permettant de déterminer la teneur en arsenic

L'analyse de l'arsenic dans les denrées alimentaires peut être réalisée de diverses façons. Les deux facteurs décisifs en ce qui concerne l'application d'un procédé sont la faculté de déceler des teneurs très faibles et la sensibilité étant donné que dans la plupart des cas l'arsenic n'existe qu'en quantités très faibles.

Dans la littérature consacrée à ce sujet on trouve des données concernant les procédés suivants :

a) Colorimétrie

KOCH (8) indique les valeurs suivantes :

en cas d'utilisation de :	Sensibilité	Longueur d'onde
- Bleu de molybdène	0,35 ppm As	750 - 800 nm
(formant un complexe avec l'arsenic)	0,09 - 0,1 ppm As	840 - 850 nm
- Bleu de molybdène acide		
Butanol	0,08 ppm As	370 nm

OLIVIER et FUNNELL (11) indiquent un procédé colorimétrique, semi-quantitatif, qui permet de déceler avec certitude une teneur de 0,001 mg d'arsenic.

b) Détermination iodométrique

Le manuel de la AOAC indique plusieurs méthodes pour l'arsenic en fonction de la forme sous laquelle il se présente (10). Les teneurs minimales que ces méthodes permettent de détecter ne sont pas indiquées. Il s'agit d'un titrage iodométrique avec application préalable d'échangeurs d'ions.

c) Polarographie Square-Wave

La teneur en arsenic peut également être déterminée au moyen de la polarographie Square-Wave (6). La polarographie Square-Wave permet de mesurer des teneurs en arsenic se situant entre 0,3 et 7 ppm. Cette méthode a été appliquée en vue de déterminer l'arsenic dans les pelures des fruits.

d) Photométrie de flammes

La détermination de la teneur en arsenic grâce à la méthode de la photométrie de flammes entraîne des pertes d'arsenic étant donné la volatilité de cet élément (13).

e) Spectroscopie de l'absorption atomique (SAA) (12)

Pour la détermination de très faibles quantités d'arsenic, la spectroscopie de l'absorption atomique est la seule méthode applicable à cause de la forte volatilité de l'élément dans sa présentation normale (avec la flamme). Il est possible de déterminer de façon beaucoup plus précise la teneur en arsenic en ayant recours à un appareil supplémentaire qui permet de transformer l'arsenic en hydrogène d'arsenic. Grâce à l'invention des lampes à décharge sans électrodes, la détermination de la teneur en arsenic a été simplifiée une fois de plus grâce à la réduction des coûts.

La préférence doit être donnée aux deux méthodes citées en dernier lieu (la méthode basée sur l'hydrogène de l'arsenic et l'utilisation des lampes à décharge sans électrodes) compte tenu de la réduction des dépenses et de la précision qu'elles présentent par rapport aux autres méthodes.

3160

Littérature

1. Anon.
Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination für 1974
Tagesztg. f. Brauerei 70, (147), 897 (1973)
2. BOYLEN, G.W. und HARDY, H.L., zit in (4)
Distribution of arsenic in non exposed persons (hair, liver and urine)
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 28, 148 - 150 (1967)
Ref. Chem. Abstr. 67, 1823 (1967)
3. ESCHNAUER, H.
Die Bedeutung der Spurenelemente in Wein
Dtsch. Wein-Ztg. 97, (27), 656 - 662 (1961)
4. ESCHNAUER, H.
Spurenelemente in Wein und anderen Getränken
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1973
5. GOMES, L.G., zit. in (4)
Port wine and the presence of arsenic
Rev. Port. Farm 13, 159 - 162 (1963)
Ref. Chem. Abstr. 60, 1075 e (1964)
6. HAGIWARA, K.
Square-wave-polarographic determination of lead and arsenic in skin of fruits
Bunseki Kagaku 19, (4), 563 - 565 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 73, 43 953 (1970)
7. HALLER, H.E. und BERGNER, K.G.
Über das natürliche Vorkommen von Arsen, Blei, Cadmium, Selen, Zink und Zinn in Lebensmitteln
Mittbl. GdCh - Fachgr. Lebensmittl- u. gerichtl. Chem. 22, (11), 298 - 308 (1968)

8. KOCH, O.G. und KOCH-DEDIC, G.A.
Handbuch der Spurenelementanalyse, S. 234
Springer Verlag Berlin, New York 1964
9. LIST
Privatmitteilung 1974
10. Official Methods of Analysis of the Association of
Official Agricultural Chemists
10 th Ed. 1965
11. OLIVIER, W.T. und FUNNELL, H.S.
zitiert in SCHORMÜLLER, J.
Handbuch der Lebensmittelchemie Bd II/2 S.101
12. Perkin-Elmer
Privatmitteilung 1973
13. ROWE, C.J.
Food Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy
Varian Techtron Pty. Ltd.
Springvale, Australia

3200 Plomb

3210 Généralités, origine et teneurs

Les recherches sur la teneur en plomb dans les denrées alimentaires ont lieu depuis longtemps déjà. Citons par exemple les publications de MONIER-WILLIAMS (74), KEHOE, CHOLAK et STORY (44), LARKIN et al. (56), GERGNER et HALLER (4), HALLER ET BERGNER (3) ainsi que la publication du "Her Majesty Stationery Office" (37).

En ce qui concerne la teneur en plomb des fruits et des jus de fruits, aucune disposition légale concernant les denrées alimentaires n'a été publiée à ce jour en République fédérale d'Allemagne, LUETHI (62) et KERN (46) ont proposé une teneur maximale de 0,5 ppm de plomb pour les jus de fruits ; le programme standard de la FAO/OMS (Codex alimentarius de la Commission du 10 mars 1971) recommande pour les jus de fruits une teneur en plomb de l'ordre de 0,3 ppm (25).

Plusieurs auteurs ont calculé l'absorption journalière moyenne (ADI=absorption journalière admissible). BOGEN (13) a calculé une absorption journalière admissible du plomb de 275 μ g/jour. Ce calcul se fonde sur l'analyse qu'il a effectuée de 19 denrées alimentaires. STOEWESAND (87) aboutit à une valeur semblable, soit 300 μ g/jour. HORIUCHI (38) a calculé une valeur ADI de 230-320 μ g par jour. KEHOE (43) indique pour les aliments américains une valeur ADI de 300 μ g par jour, chiffre qui a été confirmé par l'ouvrage de STOEWESAND (87). ZURLO et GRIFFIN (97) ont calculé à Milan une valeur ADI plus élevée, soit 505 μ g par jour dont seulement 10% environ sont résorbés.

La valeur la plus élevée, 518 g/jour a été trouvée par LEHNERT (59).

5 à 10 % seulement de la quantité de plomb absorbé, sont résorbés (23). Toutefois, la contamination principale par le plomb a lieu surtout par l'absorption bucale et pour une part négligeable seulement par les voies respiratoires.

En ce qui concerne la teneur en plomb dans les jus de fruits, boissons à base de jus de fruits, nectars et autres produits semblables ainsi que dans leurs matières premières, on dispose de quelques analyses qui feront ci-après l'objet d'un bref commentaire.

GIERSCHNER et LIST (31) ont constaté dans des jus d'oranges en boîtes des teneurs en plomb allant jusqu'à 0,29 ppm. La teneur moyenne se situe aux environs de 0,06 ppm. GHERARDI et CASOLI (30) ont analysé des jus de fruits conservés dans des flacons en verre et dans des boîtes. Les teneurs en plomb se situaient aux environs de 0,3 ppm et 0,2 - 0,7 ppm.

MERANGER (72) indique que la teneur en plomb dans le jus de citrons et de limettes est très élevée (0,3 et 0,57 ppm de plomb) tandis que dans les autres jus analysés (raisins, prunes, ananas, pommes, oranges, pamplemousses et tangerines) la teneur en plomb est inférieure à 0,08 ppm. La nature de l'emballage des jus analysés n'est pas prise en considération mais l'incidence de l'emballage n'est pas à exclure, comme nous le verrons ci-après dans le chapitre consacré à l'emballage.

En 1973, BOPPEL (16) a analysé un large échantillonnage de jus de fruits en vente sur le marché allemand. Seuls les jus de raisins blancs et bleus accusent des valeurs nettement supérieures à la moyenne (les valeurs sont indiquées dans le paragraphe "Literaturwerte"). Toutefois, ces valeurs se situent toutes en deçà de la concentration maximale autorisée en Allemagne qui est de 0,5 ppm de plomb.

Plus récemment, WALLRAUCH (91) a publié des valeurs plus récentes pour les jus de fruits qui en substance recouvrent celles résultant d'autres analyses faites en Allemagne.

BIELIG et MIXA (8) ont analysé plusieurs jus de pommes et d'orange. Deux jus diététiques seulement accusent des teneurs légèrement supérieures en plomb (0,28 et 0,36 ppm de plomb).

JAULMES et al. (41) donnent un aperçu des teneurs en plomb dans les jus de fruits, dans le vin et autres boissons (les valeurs sont indiquées dans le paragraphe intitulé : "Literaturwerte").

BINO et CARLISI (11) ont déterminé les teneurs en plomb dans des boissons contenant de l'acide carbonique et qui sont présentées tant en bouteilles qu'en boîtes. La différence entre les boissons en bouteille (0,0067 ppm de plomb) et en boîte (0,0072 ppm de plomb) est négligeable.

Il faut signaler enfin que la teneur en plomb dans les jus de fruits et produits similaires, compte tenu des valeurs indiquées dans les ouvrages spécialisés, n'est que rarement supérieure à 0,1 ppm de plomb et par conséquent la teneur maximale admissible jusqu'à présent de 0,5 ppm de plomb n'est pas dépassée.

3220

Causes de la contamination

Dans un aperçu sur les sources et l'apparition de plomb dans les substances polluant l'environnement, SOMERS et SMITH (85) indiquent les causes de la contamination.

KLOKE (48) distingue à cet égard essentiellement deux sources :

1. les gaz d'échappement des véhicules à moteur,
2. l'industrie transformatrice du plomb.

Le plomb dans les denrées alimentaires provient principalement du carburant des véhicules à moteur. En outre, en ce qui concerne les produits se trouvant dans les boîtes en fer blanc, il faut s'attendre à une contamination par la soudure au plomb des boîtes de conserve. Depuis 1923 des additifs à base de plomb sont ajoutés à l'essence en tant qu'antidétonants (24).

L'addition de plomb tétraéthyle (antidétonant) comporte 0,02 - 0,06% du volume. Le plomb tétraméthyle peut également être ajouté en tant qu'antidétonant. Un litre d'essence contient donc 0,2 - 0,6 g de plomb par litre. La moyenne se situe aux environs de 0,44 g par litre. En ce qui concerne l'essence importée qui couvre environ 15% de la demande nationale, les concentrations de plomb se situent entre 0,36 et 0,66 g par litre. Depuis le 1er février 1972, la teneur maximale en plomb dans l'essence est fixée par la loi à 0,4 g par litre. Une récente enquête indique que cette valeur est respectée. A partir de 1975, la teneur en plomb dans l'essence doit être ramenée à 0,15 g par litre (1).

Des enquêtes menées en Suisse (58), ont montré qu'une part importante -environ 50 à 70 %- du plomb ajouté revient dans l'atmosphère par les gaz d'échappement. C'est la raison pour laquelle l'essence semble être une des principales sources de contamination.

Il n'y a pas de plomb dans le carburant des moteurs à réaction (kerosène), l'addition de plomb n'étant pas nécessaire compte tenu du principe différent du mécanisme d'entraînement. Les avions ayant un moteur à piston ont besoin d'antidétonant mais le pourcentage de ces avions par rapport aux jets est en train de diminuer.

QUINCHE et al. (80) indiquent les différentes combinaisons que l'on trouve dans les gaz d'échappement des voitures à la suite de la combustion de l'essence. Selon leurs indications, les additions de plomb tétraéthyle et tétraméthyle donnent les combinaisons PbO , $PbCl_2$, $PbBr_2$, $PbSO_4$ et $Pb_3(PO_4)_2$.

Le plomb provenant du plomb tétraéthyle qui a été ajouté à l'essence en tant que antidétonant, est soulevé, à sa sortie du tuyau d'échappement, par le courant d'air créé par le passage du véhicule et déposé sur les plantes de chaque côté de la route. A cet endroit on assiste à une accumulation plus ou moins forte de plomb sur les plantes en fonction des facteurs suivants (48) :

1. Densité de la circulation,
2. Eloignement des plantes de la route,
3. Temps d'exposition des plantes et des parties de plantes destinées aux denrées alimentaires ou au fourrage,
4. Caractéristiques de la superficie de l'organe végétale (lisse, rugueuse, ondulée, velue, grasse)
5. Position des feuilles (verticale, horizontale, oblique)
6. Quantité et répartition des précipitations avant la récolte,
7. Direction du vent et intensité du vent.

C'est ainsi par exemple qu'après élimination des couches extérieures on ne trouve pratiquement plus de plomb provenant des gaz d'échappement des véhicules à moteur dans toutes les parties de plantes qui poussent en terre (racines, tubercules, betteraves, oignons) et les parties de plantes qui croissent fermées telles que le chou blanc et les laitues pommées.

Cela prouve que les plantes ne tirent pas le plomb contenu dans le sol par leurs racines mais que la teneur en plomb résulte bien d'une contamination superficielle.

LAGERWERFF et SPECHT (55) examinent la contamination des terres et de la végétation se situant à proximité des routes. TER HAAR (89) établit un rapport sur le facteur "air", source de pollution des plantes de pleine terre comestibles. BESNER (6) a analysé la dispersion du plomb à proximité des autoroutes. KOBAYASHI et al. (51) ont examiné la dispersion du plomb dans l'air et dans les rues des villes. IMPENS (40) examine la contamination de la végétation par le plomb tétraéthyle.

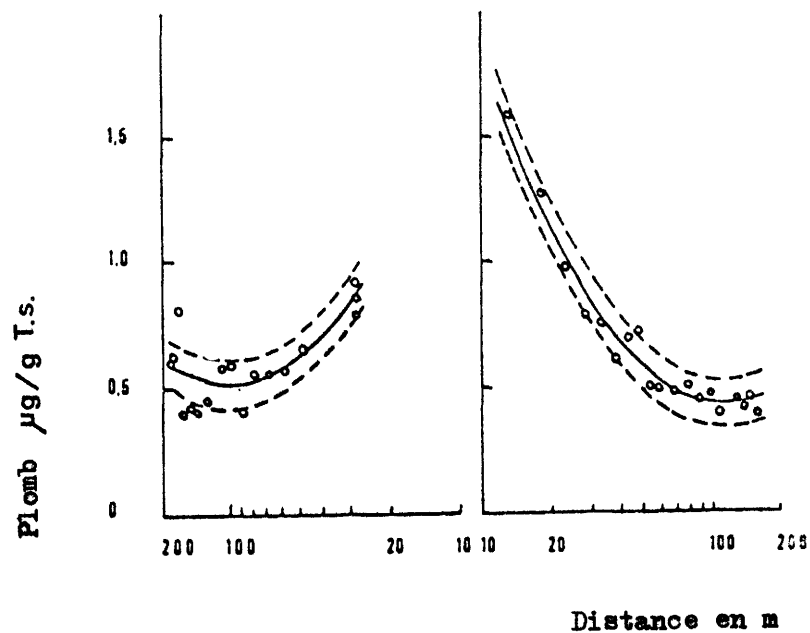
En Allemagne KLOKE et RIEBARTSCH (50), KLOKE, RIEBARTSCH et LEH (50) et LEH (58) ont examiné le dépôt de plomb au bord des routes. Des analyses semblables ont été effectuées en Suisse par KELLER (45), SUCHODOLLER (88) et ZUBER et al. (96). HEILENZ (36) a constaté que l'accroissement de la concentration de plomb dans les plantes est une conséquence de la dispersion de poussières contenant du plomb. Les plantes qui ont pu être protégées de la poussière contenaient moins de plomb. Cet élément exercera par la suite une incidence sur la transformation technologique des plantes (voir paragraphe "réduction").

Le dépôt de plomb sur les fruits et les légumes a été analysé par MACK et BERG (65) dans une étude analytique plus poussée. En ce qui concerne le raisin ils ont calculé une teneur en plomb de 0,1 - 0,8 ppm. Le rapport entre la teneur en plomb et l'éloignement de la source d'émission est représenté par l'exemple suivant :

Produit	Distance	Teneur en plomb
Vignobles Müller Thurgau	Directement à côté de l'autoroute	0,7 ppm
	50 m	0,3 ppm
	250 m	0,1 ppm

Tableau 1 : Teneur en plomb des vignes en fonction de l'éloignement de l'autoroute (selon (65))

MARLETTA et al. (69) ont calculé le rapport existant entre la teneur en plomb et l'éloignement de la source d'émission. Ce calcul est illustré par les diagrammes ci-dessous



Ce rapport peut s'exprimer par une fonction parabolique c'est-à-dire que la teneur en plomb des vignes est la plus faible à 100 m environ de la route et s'accroît de nouveau au fur et à mesure de l'éloignement.

Nous joignons encore quelques données à ce sujet qui concernent la teneur en plomb des vignes dans les vignobles allemands (voir page suivante).

L'incidence de la distance de la source d'émission a été examinée par plusieurs auteurs dont notamment MOTTO et al. (76) LAGERWERFF et SPECHT (55) et LEH (58).

Tableau 2 : Analyse du moût de raisins du point de vue de sa teneur en métaux lourds (Pb) (selon 73)

Endroit où est effectué le prélèvement	Eloignement de la route		
	0 m mg/l	20 m mg/l	100 m mg/l
B 271, limite de Bockenheim, tracé parallèle à la route	0,260	0,196	0,073
Routes entre Fussgönheim et Weisenheim, tracé parallèle à la route	0,237	0,113	0,025
B 10, commune de Wollmesheim, tracé perpendiculaire à la route (N - S)	0,260	0,174	0,145
B 271, commune de Eschenbach, tracé parallèle à la route (N - S)	0,253	0,170	0,088
B 271, commune de Hussbach, tracé perpendiculaire à la route (O - E)	0,358	0,174	0,124
B 271, commune de Königsbach, tracé perpendiculaire à la route (O - E)	0,235	0,098	0,048
B 271, commune de Forst, tracé perpendiculaire à la route (O - E)	0,230	0,102	0,070
B 37, commune de Dürkheim, tracé perpendiculaire à la route (O - E)	0,340	0,145	0,087
Commune de Dürkheim, tracé perpendiculaire à la route (N - S)	0,368	0,196	0,126
Valeur moyenne	0,282	0,163	0,087

Les ouvrages qu'il a été possible de consulter en ce qui concerne l'incidence des sources d'émission industrielles sont très peu nombreux.

KOBAYASHI (52) établit un rapport sur la pollution de l'air et de l'eau due à une raffinerie de plomb à Annaka City, au Japon. Il communique également des chiffres comparatifs pour un district où la pollution par le plomb est inexistante (tableaux dans le paragraphe "Literaturwerte" où sont communiquées également des valeurs relatives au cadmium).

STANEK (86) a établi un rapport sur l'incidence de la teneur en plomb de l'herbe sur le lait des vaches à l'herbage. A cet effet, il compare les valeurs relatives aux régions rurales à celles des régions industrielles.

Un fait divers actuel (mort de vaches laitières) a donné l'occasion à VETTER et MALHOP (90) d'analyser la dispersion du plomb dans les régions à proximité immédiate d'une usine à zinc (tableaux dans le paragraphe "Literaturwerte").

GOODMAN et ROBERTS (32) ont analysé le rôle que jouent les plantes en tant qu'indicateur de la teneur en métaux lourds dans l'air. CHOW (19) décrit l'accumulation de plomb dans la terre et dans les plantes. PAGE et GANJE (77) ont observé que des plantes ayant des superficies rugueuses contiennent plus de plomb que celles ayant des superficies lisses. Cette constatation se répercute également sur la nécessité d'éliminer la poussière contenant du plomb en lavant la plante. Ils ne leur a pas été possible de constater une absorption de plomb provenant du sol.

MAC LEAN et al. (66) ont analysé la teneur en plomb de l'avoine et de la luzerne. Ils ont constaté que l'absorption de plomb peut être réduite par une addition de phosphate et de chaux au moment de l'épandage d'engrais.

BERG (3) décrit l'absorption du plomb contenu dans le sol par les légumes verts.

LACERWERFF (54) établit un rapport sur l'absorption de plomb provenant du sol à Rettich. Il décrit les voies de pénétration et les endroits où est constatée l'accumulation dans la plante. LESHCHENKO et al. (60) examinent la même plante et sa réaction, mais, en cas de fumure au moyen d'eaux industrielles et de ménage. La teneur en plomb passe de 2,85 ppm en cas de procédé normal de culture à 7,64 ppm en cas de fumure au moyen des eaux usées.

WATANABE et GOTO (92) ont analysé des cornichons du point de vue de leur teneur en plomb et en arséniate de plomb. L'accumulation a lieu dans les feuilles. En Allemagne, les feuilles ne sont pas utilisées en vue de leur transformation.

En ce qui concerne les carottes, l'arrosage du sol par aspersion peut avoir une incidence décisive sur la teneur en plomb comme l'a constaté MAURER et JOHN (71). L'aspersion a permis de réduire la teneur en plomb dans les feuilles. En outre, une irrigation suffisante a permis de réduire l'absorption du plomb provenant de terres contenant du plomb.

MARKLAND et VALLANCE (68) ont tenté d'établir un rapport entre l'absorption de plomb par le légume et un compost du plomb. Les variétés de légumes examinés (carottes, petits pois, salade, choux et choux de

Bruxelles) n'ont permis de constater aucun rapport valable. Les incidences qualitatives et quantitatives de la teneur en plomb contenue dans le sol sur les plantes ont été décrites par BASHIROVA (2) pour les pommes et par BERG (3) pour les haricots et les arachides.

3230

Incidence de l'emballage et des conditions d'entreposage

La teneur en plomb des denrées alimentaires contenue dans des boîtes de conserve peut être due à plusieurs causes :

1. Le plomb se trouve à l'origine dans la denrée alimentaire,
2. Le plomb provient de l'étamage, la présence de plomb pouvant aller jusqu'à 1 %,
3. Le plomb provient d'une pénétration de la soudure extérieure.

Il existe un rapport entre l'absorption de plomb provenant de l'étamage et la corrosion des boîtes en fer blanc (voir également le paragraphe consacré à l'étain).

L'importance de l'absorption du plomb peut être fonction de la nature de la fabrication des boîtes ; c'est la raison pour laquelle nous donnerons un bref aperçu de la fabrication des boîtes de conserve.

Une distinction a été établie entre les boîtes qui se recouvrent (démodées) et les boîtes agrafées (boîtes "bodymaker").

Le joint le long de la boîte qui se recouvre est assuré au moyen d'une soudure avec une feuille d'étain de 0,08 mm. Cette feuille d'étain contient du plomb. Par conséquent la superficie en contact avec la denrée alimentaire est plus grande que dans le cas de la boîte bodymaker. En ce qui concerne les boîtes agrafées, un cylindre à soudure

permet de couler de la soudure le long des agrafes. L'excédent de soudure est éliminé à l'aide d'une sorte de meule. En ce qui concerne les boîtes vernies à l'intérieur, il est possible qu'une quantité plus ou moins grande de soudure pénètre à l'intérieur de la boîte par les extrémités du joint.

La soudure au plomb utilisée doit répondre à certaines conditions fixées par la loi. Les soudures extérieures ~~-c'est-à-dire les sou-~~dures qui ne sont pas en contact avec la denrée alimentaire peuvent contenir jusqu'à 98% de plomb. La teneur en plomb des soudures intérieures ne peut pas être supérieure à 10%. La teneur en plomb lors de l'étamage intérieur est de 1%. En réalité, les chiffres relatifs à la soudure intérieure et à l'étamage intérieur sont sensiblement inférieurs (4).

Des analyses comparatives en ce qui concerne l'absorption de plomb provenant de l'emballage (boîtes et autre matériel d'emballage) ont été effectuées par GHERARDI et CASOLI pour les jus de fruits (30), SOLDATOVIC et KAMBOURI pour le vin (84) et BLUMENTHAL et TROTTMANN pour les conserves de légumes (11). WALLRAUCH(91) compare les teneurs en plomb des jus d'oranges en boîtes et en bouteilles.

GHERARDI et CASOLI (30) ont constaté que la teneur en plomb des jus de fruits en bouteilles en verre est inférieure à 0,3 ppm tandis que les concentrations de plomb des jus de fruits en boîtes se situent entre 0,2 et 0,7 ppm.

BLUMENTHAL et TROTTMANN (11) ont constaté qu'un accroissement de la teneur en plomb des conserves de fruits et de légumes ne dépend pas du fait que les boîtes utilisées soient vernies ou non. Cela signifie que compte tenu de la teneur en plomb originale de la denrée

alimentaire, le plomb absorbé provient en grande partie de la soudure au plomb. Toutefois, les auteurs n'ont pas pu constater s'il existe un rapport direct entre la concentration de plomb et la superficie de la soudure ou si de petites gouttes de soudure apparaissent isolément dans la boîte ou sur le vernis intérieur échappent à la passivation.

WALLRAUCH (91) a constaté que les jus d'oranges en bouteilles en verre ont une teneur moyenne en plomb de 0,049 ppm tandis que pour les jus d'oranges en boîtes, la concentration de plomb était de 0,109 ppm (d'autres chiffres sont communiqués dans le chapitre "Literaturwerte").

BERGNER et MIETHKE (4) ont examiné l'accroissement de plomb dans différents types de boîtes. Les chiffres correspondants sont communiqués à la page suivante.

Produit	Matériau de la boîte Côté intérieur/ Soudure/ Composition de la soudure						Conditions d'entreposage	Teneur en plomb 1	Accroissement de la teneur en plomb(ppm) 2
	b	l	ü	F	40	2			
Produit									
Epinards	x	x		x			2 mois	0,30	0,14
Valeur de départ :							$37 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$	0,19	0,03
0,16 ppm Pb		x	x		x			0,25	0,09
								0,27	0,11
	x			x		x		0,25	0,09
								0,30	0,14
		x		x		x		0,32	0,16
								0,33	0,17
Groseilles à maquereau.	x	x		x			1 mois	0,09	0,05
Valeur de départ :							$37 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$	0,07	0,03
0,04 ppm Pb		x	x		x			0,27 ^x	0,23 ^x
								0,28 ^x	0,24 ^x
Fruit: Infusion	x			x		x		0,21	0,17
60 : 40								0,27	0,23
		x		x		x		0,12	0,08
								0,15	0,11
	x	x		x			3 mois	0,09	0,05
							$15/16^{\circ} \text{C}$,	0,08 ^x	0,04 ^x
		x	x		x		ensuite	0,25 ^x	0,21 ^x
							2 mois	0,25 ^x	0,21 ^x
	x			x		x	$37 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$	0,25	0,21
								0,14	0,10
		x		x		x		0,30	0,26
								0,32	0,28
Fraises	x	x		x			1 mois	0,13	0,04
Valeur de départ :							$37 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$	0,13	0,04
0,09 ppm Pb		x	x		x			0,40	0,31
								0,37	0,28
Fruit: infusion	x			x		x		0,12	0,03
60 : 40								0,15	0,06
(après stérilisation)		x		x		x		0,29	0,20
								0,24	0,15
	x	x		x			3 mois	0,11	0,02
							$15/16^{\circ} \text{C}$,	0,16 ^x	0,07 ^x
		x	x		x		ensuite	0,22 ^x	0,13 ^x
							2 mois	0,21 ^x	0,12 ^x
	x			x		x	$37 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$	0,22	0,13
								0,40	0,31
		x		x		x		0,20	0,11

Tableau 3 : Accroissement de la teneur en plomb en cas d'entreposage dans des boîtes en fer blanc et vernies DIN 1/10 (selon (4))

Légendes :

- 1 Valeur moyenne provenant d'une double détermination. Deux boîtes ont été analysées chaque fois.
- 2 Compte tenu de la teneur en plomb avant la conservation
- x Pénétration de la soudure renforcée artificiellement
- b Côté intérieur en fer blanc
- l Côté intérieur verni
- ü Soudure se recouvrant
- F Soudure par agrafage
- 40 PbSn40
- 2 PbSn2

En général il est permis d'affirmer qu'en ce qui concerne les boîtes vernies l'accroissement en plomb est supérieur à celui des boîtes en fer blanc.

L'utilisation de soudure contenant du plomb PbSn40 et PbSn2 n'autorise pas une affirmation catégorique. En ce qui concerne les groseilles à maquereau, le PbSn40 entraîne un accroissement inférieur de la teneur en plomb tandis que pour les fraises l'accroissement en plomb est supérieur bien que la soudure utilisée soit la même.

KAWASHIRO, FUJII et HARADA (42) ont constaté toutefois que la teneur en plomb du contenu de la boîte s'accroît au maximum de 0,3 mg/kg lorsque la soudure est du PbSn40 au lieu du PbSn2.

Des analyses systématiques ont été effectuées par ces auteurs sur des conserves de fruits. Elles ont abouti aux résultats suivants :

N° de la boîte	Teneur en plomb	Accroissement de la teneur en plomb mg/kg	Teneur en étain mg/kg
----------------	-----------------	---	--------------------------

A. Boîte de fer blanc simple/agrafage/PbSn2

Soudure non couverte

1	0,57	0,47	36,0
2	0,29	0,19	63,2
3	0,39	0,29	65,2
4	0,30	0,20	67,0
5	0,21	0,11	87,4
6	0,20	0,10	54,3
Ø	0,33	0,23	62,3

B. Boîte de fer blanc simple/agrafage/PbSn2

Soudure couverte (le côté intérieur de la soudure a été recouvert par la suite de vernis)

7	0,20	0,10	49,8
8	0,13	0,03	68,4
9	0,14	0,04	64,4
10	0,15	0,05	57,6
11	0,12	0,02	73,8
12	0,07	0	61,4
Ø	0,14	0,04	62,6

Tableau 4 : accroissement de la teneur en plomb en cas d'entreposage dans des boîtes de fer blanc 1/1 DIN. Soudure intérieure simple ou recouverte de vernis.

Produit : compote de pommes ; valeur de base 0,10 mg Pb par kg, 0 mg Sn/kg ; conditions d'entreposage : 10 semaines à $37 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (selon 4).

Les données indiquées ci-dessus montrent que lorsque la soudure est recouverte de vernis (côté intérieur) l'accroissement de la teneur en plomb est sensiblement inférieur à celui constaté en cas de soudure simple.

Cette analyse a permis également de confirmer ce que d'autres auteurs (11) avaient déjà constaté, à savoir qu'il n'existe pas de parallélisme entre l'accroissement de la teneur en plomb et celle de l'étain.

Si l'on se fonde sur les analyses précitées, il est possible d'expliquer l'origine du plomb dans les denrées alimentaires conservées en boîte - si l'on ne tient pas compte de la contamination de la matière première utilisée - comme suit :

Le produit ne reçoit qu'un pourcentage négligeable de sa teneur en plomb de l'étamage de la boîte, le pourcentage principal provenant de la soudure extérieure qui a pénétré dans la boîte.

La quantité de plomb provenant de la soudure extérieure reste néanmoins relativement faible comme a permis de le constater une analyse d'épinards en boîte. Dans le cas le plus défavorable, elle était encore supérieure à 0,55 ppm au moment de l'ouverture de la boîte, pour une teneur globale en plomb du produit de 0,64 ppm et elle n'a pas dépassé 0,64 ppm pour une teneur globale en plomb du produit de 0,82 ppm après un séjour de 18 jours au réfrigérateur de la boîte ouverte, le produit étant alors avarié.

En Pologne, LEGATOWA et al. (57) ont analysé la diffusion du plomb des boîtes fabriquées avec une soudure au plomb à 63 %. Les produits examinés étaient le poisson, les légumes et des jus de fruits. Au début de l'entreposage, le concentré de tomates ne contenait que des traces de plomb. Après 12 mois il était possible de constater une teneur en plomb de 1,0 à 1,2 ppm. Au début de l'expérience la teneur en plomb des prunes était de 0,2 - 0,4 ppm de plomb et elle s'est élevée, après 12 mois, à 0,8 - 1,0 ppm. Eu égard aux normes polonaises, cet accroissement de la concentration de plomb interdit par conséquent l'utilisation de la soudure au plomb.

SOLDATOVIC et KRAMBOURI (84) ont calculé la teneur en plomb du vin dans divers récipients pour l'entreposage après un entreposage de 26 jours.

Récipients en aluminium	201	$\mu\text{g/l}$
Soudés au plomb	135,04	$\mu\text{g/l}$
Soudés au laiton	47,93	$\mu\text{g/l}$
Fer blanc soudé	1770 - 4740	$\mu\text{g/l}$
Cuivre étamé	2270	$\mu\text{g/l}$
Emaillé	0,37	$\mu\text{g/l}$

Après huit semaines on ne constatait plus qu'une teneur de 33 $\mu\text{g/l}$ de vin dans une bouteille en plastique.

En résumé, il est permis d'affirmer que la teneur en plomb des produits dans des boîtes de conserve et dans des récipients d'entreposage provient principalement de la soudure qui a pénétré dans la boîte si l'on fait abstraction évidemment de la teneur en plomb du produit. La quantité de plomb que le produit acquiert pendant l'entreposage est cependant relativement faible.

3240 Réduction de la teneur en plomb

La technologie appliquée et la réduction de la teneur en plomb du produit fini sont en étroite relation.

Le lavage, première opération technologique lors de la transformation des fruits et légumes, entraîne une réduction plus ou moins importante.

Le pourcentage de réduction dépend toutefois dans une large mesure des facteurs suivants :

1. Nature de la contamination (contamination par le plomb contenu dans l'air, contamination par le plomb provenant du sol) ;
2. Forme de la contamination (combinaisons) ;
3. Nature de la surface par laquelle s'établit le contact (lisse, rugueuse, velue) ;
4. Possibilité pour la surface par laquelle s'établit le contact de se mouiller ;
5. Milieu, temps et température du traitement.

SAPETTI (83) constate une réduction de la teneur en plomb à la suite du lavage. La teneur moyenne en plomb du raisin s'élevait à 12 - 13 ppm. Après le lavage 40% de plomb a pu être éliminé. A cet égard la répartition du plomb dans le raisin est assez caractéristique. Si l'on élimine une couche de peau d'un mm d'épaisseur on obtient une réduction supplémentaire de 27%.

MARLETTA (69) a examiné également l'incidence du lavage sur du raisin contaminé par le plomb. A cet égard il a noté toutefois qu'un simple lavage n'entraîne pas une réduction sensible de concentration du plomb. En effet, la peau du raisin a la propriété de rejeter l'eau. Les valeurs suivantes ont pu être calculées pour le raisin qui s'est développé à une distance d'environ 13 m de la source d'émission :

	<u>Echantillon 1</u>	<u>Echantillon 2</u>
Inconnue	1,07	0,80
Lavage à l'eau	0,80	0,80
Peau (non traitée)	0,86	0,96

Tableau 5 : incidence du lavage sur les raisins (selon (69))

PAGE, GANJE et JOSHI (78) ont examiné entre autres la possibilité d'élimination du plomb dans les oranges et les fruits grâce au lavage. Le lavage a permis de réduire de 50 à 70 % la teneur en plomb dans une peau contenant $5 \mu\text{g/g}$ de plomb. Si en vue du lavage des écorces d'orange l'on utilise simultanément un produit approprié et une brosse, il est possible d'accroître la réduction de la concentration de plomb à 90 - 95% par rapport aux échantillons non lavés. En ce qui concerne les échantillons de tomate analysés on a pu constater une réduction de 90 %. Cette réduction particulièrement forte est due à la superficie lisse des tomates.

Des analyses systématiques de la rétention du plomb pendant le processus de transformation des jus de fruits ont été publiées pour la première fois par BIELIG, BOLSTORFF et TREPTOW(7). Ces analyses ont permis de constater une fois de plus que le lavage permet de réduire de 50 % la teneur en plomb. En ce qui concerne le jus, la réduction de plomb la plus importante a lieu au moment de l'extraction du jus (du moût). Les tableaux suivants donnent un aperçu du "destin" du plomb lors de l'extraction du jus.

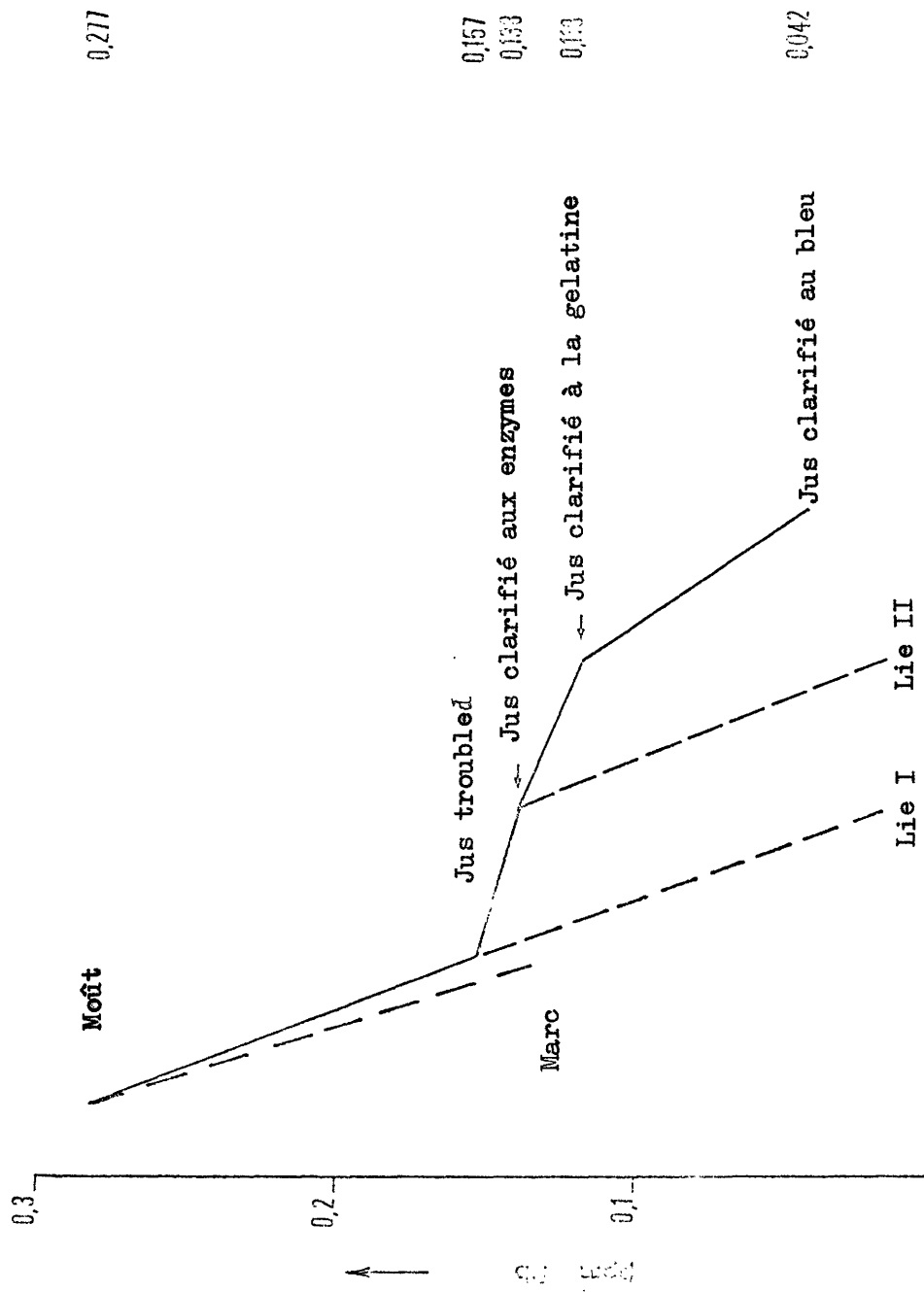


Tableau 3 : teneur en plomb au cours de la fabrication de jus de pommes Granny-Smith

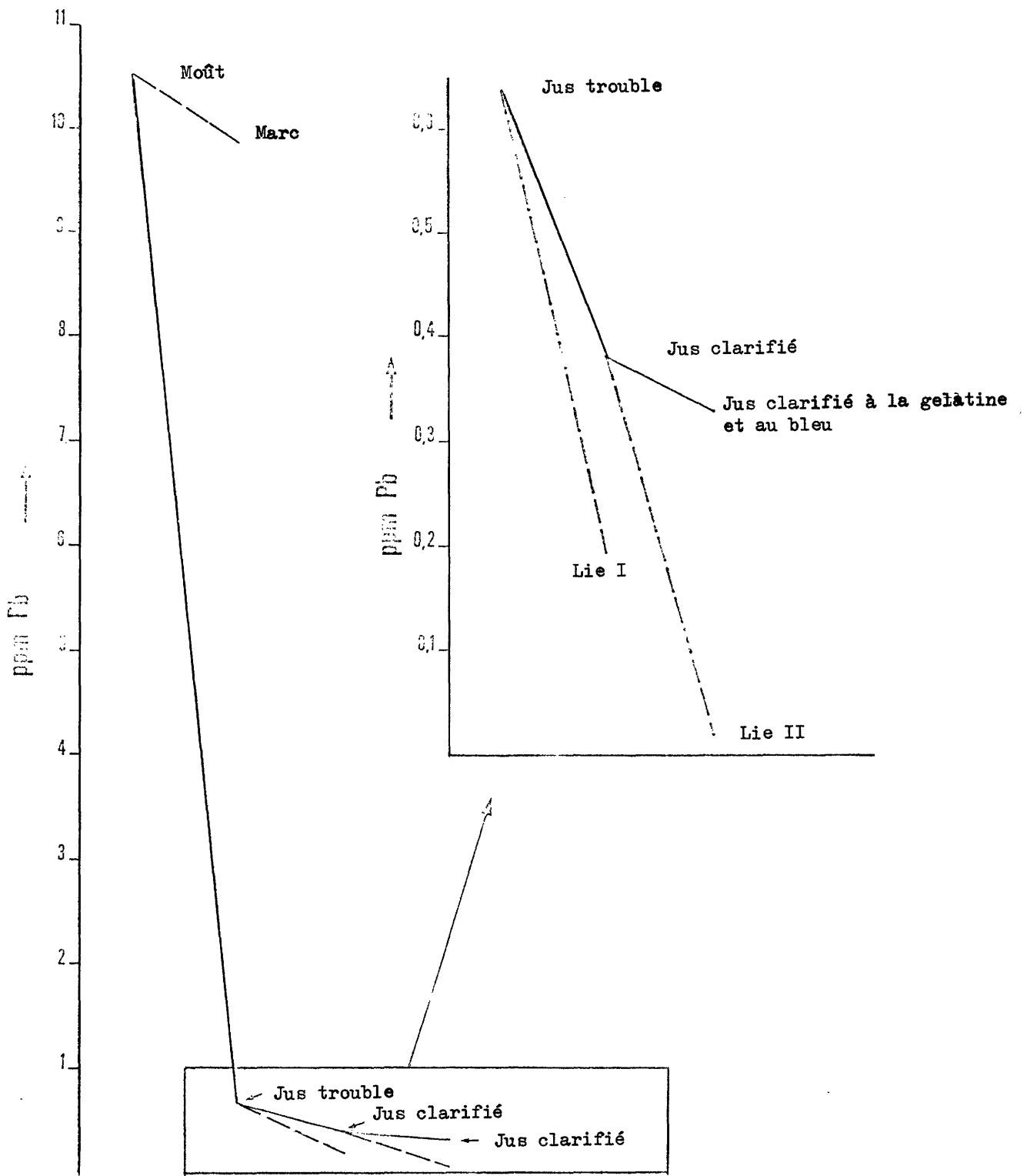


Tableau 2 : teneur en plomb pendant la fabrication du jus de pommes provenant de pommes fortement contaminées selon (15)

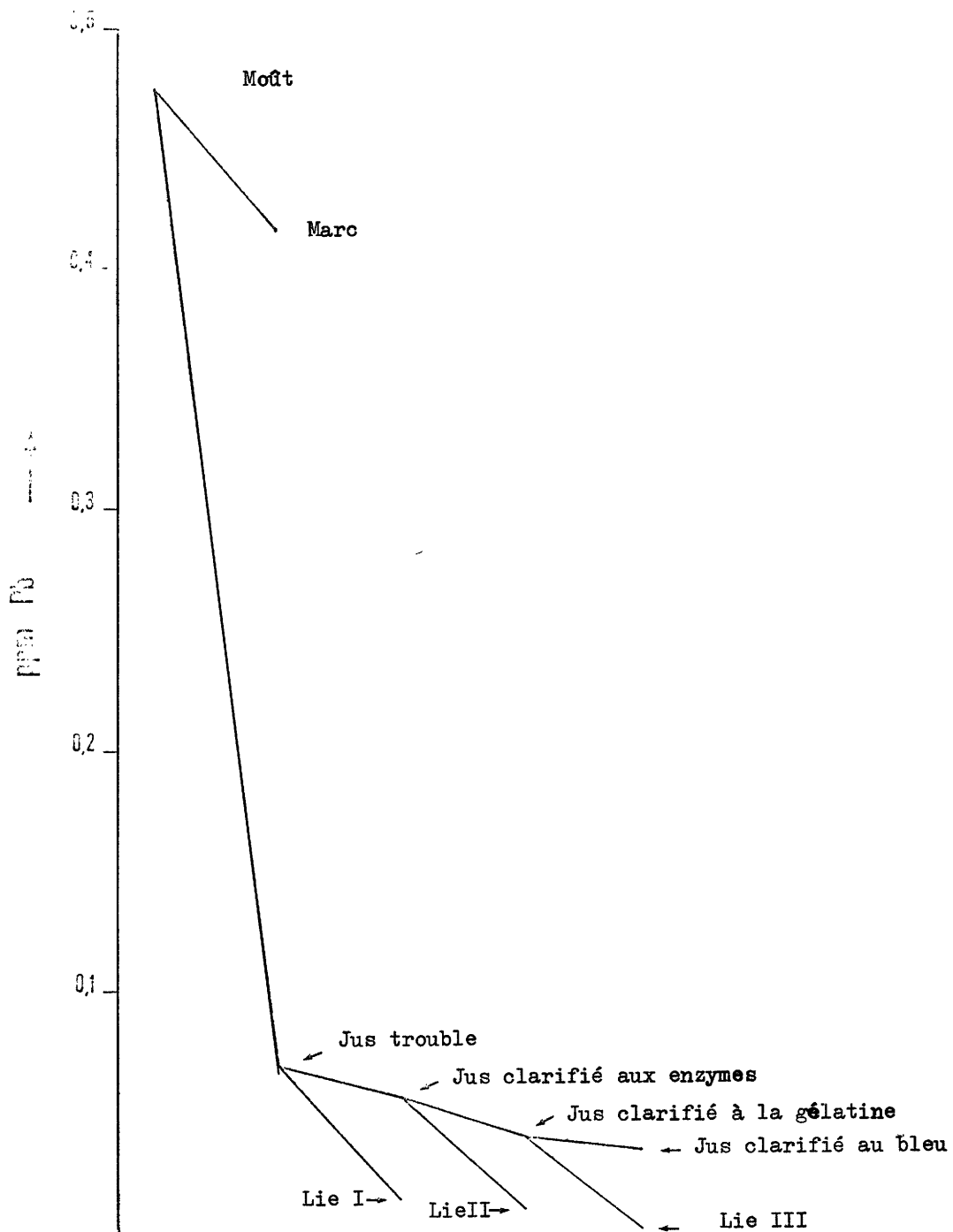


Tableau 4 : Teneur en plomb pendant la fabrication du jus de pommes "Demokrat
Australie" selon (15)

La réduction de la teneur en plomb lors de la fabrication du jus de pommes provenant de pommes du commerce ainsi que de pommes contaminées artificiellement est remarquable. La partie principale du plomb reste dans le marc (en cas de pommes normales jusqu'à 50 %, en cas de pommes contaminées artificiellement jusqu'à environ 95 %). Une nouvelle réduction a lieu au moment de la "clarification". La différence entre la teneur en plomb du jus trouble et du jus clarifié peut aller jusqu'à 50 %. La clarification peut être considérée comme une étape de la "réduction active". Une nouvelle diminution de la teneur en plomb résulte de l'application de la clarification au bleu - qui n'est pas autorisée en Allemagne. En général il est permis d'affirmer qu'un procédé normal de clarification réduit la teneur en plomb du jus de pommes à moins de 0,5 ppm même si les pommes utilisées sont fortement contaminées.

Aucune étude comparable n'a encore été publiée jusqu'à présent en ce qui concerne les jus de raisin qui permettrait de se rendre compte de l'incidence de l'application d'une méthode technique sur la teneur en plomb. Une telle étude apparaît particulièrement intéressante étant donné que selon les indications contenues dans la littérature à ce sujet, la teneur en plomb du jus de raisin est légèrement supérieure à celles des jus de pommes.

Il faut également citer les ouvrages de WILLITS et TRESSLER (94) qui constituent un autre exemple de "réduction active". La réduction de la teneur en plomb au moyen d'échangeurs d'ions a été analysée avec du sirop d'érable et il est permis d'imaginer que ce procédé puisse également s'appliquer aux jus de fruits. Les facteurs tels que la durée, le taux de passage, la température et la capacité d'échange ont été analysés.

A l'issue de ces analyses il est permis de dire que la quantité de plomb échangée est fonction de la durée du séjour et du taux de passage. Ce rapport n'est cependant pas linéaire. Les températures se situant entre 5 et 60°C n'exercent aucune influence sur la quantité échangée. L'échangeur d'ions n'entraîne aucune modification de la teneur en substances minérales.

Aucun des ouvrages consultés ne fait état de l'application des échangeurs d'ions en vue de la réduction de la teneur en plomb dans les jus de fruit. Il est toutefois prévu d'effectuer des analyses en vue de la réduction de la teneur en plomb à l'aide d'échangeurs d'ions avec des jus de pommes et de raisins.

BLUMENTHAL et TROTTMANN (11) donnent des indications en ce qui concerne la "réduction passive" de la teneur en plomb dans les produits conservés en boîtes. Ils recommandent de veiller à ce que la soudure excédentaire ne pénètre pas à l'intérieur de la boîte. En outre, la soudure de la boîte doit être recouverte à l'intérieur d'une couche de vernis afin d'éliminer tout contact entre la soudure au plomb et la denrée alimentaire.

Nous ne nous étendrons pas sur la "réduction passive" dans le cadre de la loi sur la teneur en plomb de l'essence étant donné que les dispositions de cette loi ont déjà fait l'objet d'une description détaillée ailleurs dans la présente étude.

En définitive il est permis de dire que l'on dispose de peu d'informations en ce qui concerne la "réduction de la teneur en plomb" ; ce sont principalement les analyses systématiques qui font défaut. Toutefois on peut constater que la teneur en plomb des jus de pommes peut être considérablement diminuée grâce à un traitement approprié de la matière première.

3250

Méthodes de détermination de la teneur en plomb

Une recherche effectuée dans les ouvrages spécialisées a permis de dégager les méthodes suivantes de détermination de la teneur en plomb dans les denrées alimentaires et de consommation (classées en fonction du nombre des publications recensées) :

Spectrophotométrie de l'absorption atomique avec flamme et sans flamme (17), (21), (28), (29), (35), (63), (79), (93) et (95).

Détermination photométrique au Dithizone (5), (7), (9), (53), (64), (75).

Procédé polarographique

polarographie conventionnelle (20), (29), (31), (39)

voltamétrie inversée (8), (28), (81), (92)

Polarographie Square-wave (18), (33)

Polarographie d'émission cathodique (22), (67)

Analyse du spectre à l'aide du spectrographe à quartz (26) (61)

Chromatographie sur papier (12)

Procédé au chromate DIN 51031 (27)

Analyse de l'activation des neutrons (14), (15)

En ce qui concerne ce procédé il faut noter ce qui suit :

La spectrophotométrie de l'absorption atomique a été effectuée jusqu'à il y a peu de temps avec des appareils permettant l'atomisation de l'échantillon par échauffement à la flamme (photomètre des flammes).

Les facteurs qui limitent la sensibilité de ces appareils est notamment le type du brûleur, la composition du gaz de combustion, la vitesse du gaz, l'installation de pulvérisation, la composition de la matrice de l'élément à analyser, son pH ainsi que d'autres éléments.

Tous ces éléments perturbateurs sont éliminés par la spectrophotométrie de l'absorption atomique sans flamme avec des lampes à cathodes creuses, habituellement utilisée de nos jours et qui permet à l'appareil de mesures des teneurs plus faibles du fait de sa plus grande sensibilité.

Certains appareils permettent d'analyser non seulement les échantillons sous forme liquide, mais également sous forme solide grâce à la cuvette à tube en graphite mise au point par Massmann (70) et l'Vov (63) qui élimine toute perte de temps due à la dissolution.

La spectrophotométrie de l'absorption atomique sans flamme est actuellement la meilleure méthode qui soit en vue de déterminer l'importance des traces de plomb. Elle permet d'analyser de nombreux échantillons en relativement peu de temps. Compte tenu de son prix élevé (environ 50 000 DM) elle ne peut toutefois être utilisée rationnellement que là où les échantillons seront nombreux.

La méthode au dithizone est le procédé photométrique qui a été le plus fréquemment utilisé jusqu'à nos jours en vue de l'analyse des métaux lourds dans les denrées alimentaires. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle exige beaucoup de travail. Les appareils en verre utilisés doivent être soigneusement nettoyés avant chaque détermination étant donné que les traces de plomb peuvent adhérer aux parois en verre.

La méthode du dithizone n'exige pas de grandes dépenses en ce qui concerne les appareils et les réactifs et elle peut donc être appliquée là où les échantillons à analyser sont peu nombreux.

Les procédés polarographiques présentent l'avantage de pouvoir déterminer dans certaines conditions plusieurs éléments les uns à côté des autres. La sensibilité de cette méthode est comparable à celle de la spectrographie de l'absorption atomique en particulier avec la polarographie inverse/spectrophotométrie de l'absorption atomique sans flamme.

L'inconvénient de la polarographie inverse qui est une méthode très sensible réside dans le fait que des éléments ayant un potentiel de dépolarisation très proche l'un de l'autre ne peuvent pas être suffisamment séparés (par exemple le plomb et l'étain). Il faut utiliser des moyens de marquage ou un procédé plus coûteux de préparation.

La polarographie Square-wave est comme la polarographie inverse à un procédé polarographique sensible mais qui n'a été que rarement utilisé jusqu'à présent en vue de l'analyse des métaux lourds dans les denrées alimentaires, abstraction faite de son utilisation en vue de l'analyse des eaux de rivière (33). Sa sensibilité se situe entre 1 - 20 ppm de plomb.

La chromatographie sur papier est un procédé semi-quantitatif qui permet de détecter des traces de plomb de l'ordre de 0,04 μg (12).

3260 Littérature

1. Anon.
Was ist normal bei Super?
Test Hrsg. Stiftung Warentest 9, (3), 112 - 116 (1974)
2. BASHIROVA, F.N.
Effect of increased doses of trace elements on the
anatomical - morphological structure of the Siberian
crabapple
Okhr. Prir. Urale 7, 42 - 47 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 75, 34 579 (1971)
3. BERG, H.
Lead absorption from soil into legumes
J. Minn. Acad. Sci. 36, (2 - 3), 98 (1969, pub. 1970)
Ref. Chem. Abstr. 74, 124 238 (1971)
4. BERGNER, K.G. und HALLER, H.E.
Über das natürliche Vorkommen von Arsen, Blei, Cad-
mium, Selen, Zink und Zinn in Lebensmitteln
Mitt.-Bl. GdCh-Fachgr. Lebensmittel-Chem. 18,
113 - 124 (1964)
5. BERGNER, K.G. und MIETHKE, H.
Zur Blei- und Zinnaufnahme wässriger Füllgüter in
Weißblech-Konservendosen
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 125, 406 - 413 (1964)
6. BESNER, I.
Dispersion of lead and CO from a heavily travelled
highway
(Available Univ. Microfilms, Ann Arbor Mich. Diss.
Abstr. Int. B. 1971 31 (7), 4094
Ref. Chem. Abstr. 75, 143 697 (1971)
7. BIELIG, H.J., BOLSTORFF, S. und TREPTOW, H.
Einfluß der Verarbeitung auf den Schwermetallgehalt
in Frucht- und Gemüseprodukten. 1. Mitteilung:
Die Bleikontamination in Äpfeln und der Verbleib des
Bleis bei der Herstellung von klarem Apfelsaft
Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 68, (9), 277 - 280 (1972)

8. BIELIG, H.J. und MUKA, A.
Bestimmung des Bleigehaltes von Fruchtsäften des Handels mit Hilfe der Inverspolarographie
Flüssiges Obst 40, (6), 226 - 227 (1973)
9. BIINO, L.
Spectrophotometric determination of the lead content of canned wines
Atti. Congr. Qual. 6th, 631 - 638 (1967, pub. 1968)
Ref. Chem Abstr. 72, 77 410 (1970)
10. BIINO, L. und CARLISI, E.
Lead in canned and bottled carbonated beverages
Rass. Chim. 20 (6), 263 - 265 (1968)
Ref. Chem. Abstr. 71, 11 913 (1969)
11. BLUMENTHAL, A. und TROTTMANN, K.
Blei-, Eisen-, Zink-, Cadmium- und Zinngehalt konservierter Lebensmittel
Alimenta 12, 141 - 144 (1973)
12. BOCK-WERTHMANN, W.
Ein neues universelles Entwicklungsreagenz für die Papierchromatographie von Kationen
Analyt. chim. Acta 28, 519 - 523 (1963)
13. BOGEN, D.C.
Stable lead investigations at Health and Safety Laboratory USAEC
US At. Energ. Comm. 1968 UCRL-18410, 4 - 12
Ref. Chem. Abstr. 73, 96 963 (1970)
14. BOGEN, D.C. und KLEINMAN, M.T.
Improved determination of microgram amounts of lead in food with a radioactive tracer
Analyst 92, 611 - 613 (1967)
Ref. Chem. Abstr. 68, 48 335 (1968)
15. BOLSTORFF, Sabine
Bleikontamination in Kernobst
Diplomarbeit am Institut für Frucht- und Gemüsetechnologie der TU Berlin 1971
16. BOPPEL, B.
Bleigehalt von Lebensmitteln 2. Bleigehalt von Fruchtsäften, Erfrischungsgetränken und Mineralwässern
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschung 153, 345 - 347 (1973)

17. BRADFELD, E.G. und OSBORNE, M.
Application of AAS to the determination of Zn, Fe, Cu,
Mn and Pb in bottled ciders
Long Ashton Agr. Hort. Res. Sta. Ann. Rep. 157 - 161,
1965 (pub. 1966)
18. BUCHANAN, E.B. jr., SCHROEDER, T.D. und
NOVOSELT, B.
Square-Wave Polarographic Determination of Lead as a
Pollutant in River Water
Analytic. Chem. 40, 370 - 373 (1970)
19. CHOW, T.J.
Lead accumulation in roadside soil and grass
Nature 225, (5229), 295 - 296 (1970)
20. CRÖSSMANN, F., KLAUS, W., MERGENTHALER, E.
und SOUCI, S.W.
Zur physikalischen und chemischen Charakterisierung
der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Cellu-
loseäther
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschung 125, 413 - 427
(1964)
21. DALTON, E.F. und MALANOSKI, A.J.
Atomic Absorption Analysis of Copper and Lead in
Meat and Meat Products
J. Ass. Off. Agric Chem. 52, 1035 - 1038 (1969)
22. DE ALMEIDA, H.A., DELEMOS DE ANDRADO PERES, M.R.
Cathode-ray polarographic determination of lead in
port wine
An. Inst. Vinho Porto Nr. 21, 121 - 131, (1965-1966,
pub. 1968)
Ref. Chem. Abstr. 71, 20 880 (1969)
23. DIEHL, F.J.
Schwermetallgehalte in Lebensmitteln
Ber. Landwirtschaft 50, (2), 256 - 266 (1972)
24. ESCHNAUER, H.
Spurenelemente in Wein und Getränken
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1973

25. Privatmitteilung Prof. BIELIG 1971
26. FARKAS, F.M.
Determination of traces of iron, copper, lead and
zinc in water by arc spectrography
Analysis 2, 49 - 51 (1973)
27. FEY, R. und BECKER, G.
Bleilässigkeit von Glasuren und Dekoren auf Be-
darfsgegenständen. Analytik und lebensmittelrechtliche
Beurteilung
Z. Lebensmittel-Unter. u. -Forsch. 150, (2), 87 - 93
(1972)
28. FIORINO, J.A., MOFFITT, R.A., WOODSON, A.L.
GAJAN, R.J., HUSKEY, G.E. und SCHOLZ, R.G.
Determination of Lead in Evaporated Milk by Atomic
Absorption Spectrophotometry and Anodic Stripping
Voltammetry: Collaborative Study
J. Ass. Off. Agric Chem. 56, (5), 1246 - 1251 (1973)
29. GAJAN, R.J. und LARRY, D.
Determination of lead in fish by atomic absorption
spectrophotometry and by polarography
J. Ass. Off. Agric. Chem. 55, (4), 733 - 736 (1972)
30. GHERARDI, S. und CASOLI, U.
Metal content of preserved fruit juices
Ind. Conserv. 44, (4), 296 - 299 (1969)
31. GIERSCNER, K.H. und LIST, D.
Beiträge zur Bestimmung der Schwermetallgehalte in
Fruchtsäften
Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 53, 194 - 199 (1968)
32. GOODMAN, G.T. und ROBERTS, T.M.
Plants and soils as indicators of metals in air
Nature 231, (5301), 287 - 292 (1971)
33. HAGIWARA, K.
Square-wave polarographic determination of arsenic and
lead in skin of fruits
Bunseki Kagaku 19, (4) 563 - 565 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 73, 43 953 (1970)

34. HALLER, H.E. und BERGNER, K.G.
Über das natürliche Vorkommen von Arsen, Blei,
Cadmium, Zink und Zinn in Lebensmitteln
Mittbl. GdCh-Fachgr. Lebensmittelchem. 22, 298 - 308
(1968)
35. HECHT, H., MIRNA, A. und SCHRAMMEL, O.
Untersuchungen über den Gehalt an Spurenelementen
in Schweine-, Rind- und Kalbfleisch
Fleischwirtschaft 53, (2), 237 - 240 (1973)
36. HEILENZ, S.
Untersuchungen über den Bleigehalt von Pflanzen an
verkehrsreichen Straßen
Landwirt. Forsch. Sonderh. 25, 73 - 78 (1970)
37. Her Majesty Stationery Office
Survey of Lead in Food, London 1972
38. HORIUCHI, K.
Sixteen years experience in the research on industrial
lead poisoning
Osaka City Med. J. 11, 225 (1965)
zit. in Diehl, F.J. (23)
39. HUPF, H. und PATSCHKY, A.
Über den Bleigehalt von Auslandsweinen
Mitt.-Bl. GdCh Lebensm. u. gerichtl. Chem. 26, (5),
102 - 104 (1972)
Ref. Z. Lebensmittel- Unters. u. -Forsch. 151, 143 (1973)
40. IMPENS, R.
Contamination of vegetation by tetraethyllead
Ann. Gembloux 77, (3) 225-234 (1971)
Chem. Abstr. 76, 139 097 (1972)
41. JAULMES, P., HAMELLE, G. und ROQUES, J.
Pb in musts and wines
Ann. Technol. 3, 189 - 245 (1960)
Ref. Chem. Abstr. 55, 9776 (1961)
42. KAWASHIRO, I., FUJII, S. und HARADA, M.
Comparison of the lead contents of canned foods when
low-lead and high-lead solders are used
Bull. Nat. Hyg. Lab. Tokyo 73, 213 - 222 (1955)
Chem. Abstr. 50, 6697 (1956)

43. KEHOE, R.A.
The matabolism of lead in man
Arch. Environ. Health 2, 418 (1961)
zitiert bei Diehl, F.J. (24)
44. KEHOE, R.A., CHOLAK, J. und STORY, R.V.
A spectrochemical study of the normal ranges of
concentration of certain trace metals in biological
materials
J. Nutrition 19, 579 - 592 (1940)
Ref. Chem. Abstr. 34, 7373 (1941)
45. KELLER, Th.
Der jetzige Bleigehalt der Vegetation in der Nähe
schweizerischer Autostraßen
Z. f. Präventivmedizin 15, 235 - 243 (1970)
46. KERN, A.
Metallgehalt in Fruchtsäften
Internat. Fruchtsaft-Union, Ber. d. Wiss.-techn.
Kommission 3, 33 - 50 (1961)
47. KIMURA, Y. et.al.
Extractable heavy metals in canned foods. I. Deter-
mination of lead and tin from various sort of canned
baby food after their opening
Tokio Toritsu Eisei Kenkyusho Kenkyu Nempo 22,
95 - 100, (1970)
Ref. Chem. Abstr. 76, 136 614 (1972)
48. KLOKE, A.
Schwermetalle in Nahrungs- und Futterpflanzen
Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 69, 45 - 49 (1973)
49. KLOKE, A. u. RIEBARTSCH, K.
Verunreinigung in Kulturpflanzen mit Blei aus Kraft-
fahrzeugabgasen
Z. Naturwissenschaften 51, 367 - 368 (1964)
50. KLOKE, A., RIEBARTSCH, K. und LEH, H.O.
Verunreinigungen von Kulturpflanzen mit Blei aus
Kraftfahrzeugabgasen
Landwirt. Forsch. Sonderheft 20, 119 - 123 (1966)
51. KOBAYASHI, Y., HORI, M. und TSUCHIYA, K.
Distribution of lead in the air and near city roads
Keio J. Med. 19, (4), 183 - 194 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 76, 6379 (1972)

52. KOBAYASHI, J. et. al.
Effects of air and water pollution on agricultural
Products involving lead, cadmium and zinc, and
attributed to a mine refinery in Annaka City, Gunma
Prefecture
Nogaku Kenky 53, (4), 215 - 228 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 74, 145 954 (1971)
53. LAFON, J., COUILLARD, P., CAUMEIL, M. und
MARCHE, M.
Teneur en plomb des eaux-de-vie de cognac
Ann. inst. natl. recherche agron. Sev. E 9,
109-116 (1960)
Ref. Chem. Abstr. 55, 18004 (1961)
54. LAGERWERFF, J.V.
Uptake of cadmium, lead and zinc by radish from soil
and air
Soil Sci. 111, (2), 129 - 133 (1971)
55. LAGERWERFF, J.V. und SPECHT, A.V.
Contamination of roadside soil and vegetation with
cadmium, nickel, lead and zinc.
Environ. Sci. Technol. 4, (7), 583 - 586 (1970)
56. LARKIN, D., PAGE, M., BARTLET, J.C. und
CHAPMANN, R.H.
The lead, zinc and copper content of foods
Food Res. 19, 211 - 218 (1954)
57. LEGATOWA, B., GORGON A., ZYSZCZYNSKA, B.
und JURAMIEC, I.
Penetration of lead into foods stored in cans, joined
with solder containing 63% lead
Rocz. Panstw. Zakl. Hig. 19, (6), 709 - 711 (1968)
Ref. Chem. Abstr. 73, 44 109 (1970)
58. LEH, H. - O.
Verunreinigung von Kulturpflanzen mit Blei aus Kraft-
fahrzeugabgasen
Verbraucherdienst B 11, (3), 53 - 57 (1966)
59. LEHNERT, G., STADELMANN, G., SCHALLER, K.H.
und SZADKOWSKI, D.
Usuelle Bleibelastung durch Lebensmittel und Getränke
Arch. Hyg. Bakt. 153, (5), 403 - 412 (1969)

60. LESHCHENKO, P.D., KONONKO, L.N., SOLOMKO, G.I.
und RUDENKO, A.K.
Mineral components of vegetable grown on a plot
additionally fertilized with industrial and household
waste water residue
Vop. Pisan 30, (1), 81 - 85 (1972)
Ref. Chem. Abstr. 76, 152 565 (1972)
61. LITSCHIEW, W., DINKOW, D., TASCHKOVA, A.
Untersuchungen über den Gehalt an Mineralstoffen im
Weindestillat
Mitt. Klosterneuburg 18, 85 - 91 (1968)
62. LUETHI, H.
Toleranzen für Schwermetalle in Fruchtsäften
Flüssiges Obst 29, (10), 11 - 14 (1962)
63. L'VOV, B.V.
Potentialities of the graphite crucible method in
atomic absorption spectroscopy
Spectrochim. Acta 24, B, 53 - 70 (1969)
64. MAC CLEAN, K.S., BYERES, D.L. and BROWN, M.H.
Spectrophotometric determination of lead in agricultu-
ral and related products
J. Ass. Off. Agric. Chem. 50 (6), 1366 - 1369 (1967)
65. MACK, D., und BERG, H.
Bestimmung von Blei in Gemüse und Obst, einschließ-
lich Weintrauben durch Atomabsorptionsspektrophotometrie
Dtsch. Lebensmittel -Rdsch. 68, (8), 259 - 261 (1972)
66. MAC LEAN, A.J., HALSTEAD, R.L. und FINN, B.J.
Extractability of added lead in soils and its concen-
tration in plants
Can. J. Soil Sci. 49, (3), 327 - 334 (1969)
Ref. Chem. Abstr. 72, 2646 (1970)
67. MAIENTHAL, E.J.
Analysis of Botanical Standard Reference by Cathode
Ray Polarography
J. Ass. Off. Agric. Chem. 55, (5), 1109 - 1113 (1972)

68. MARKLAND, J. und VALLANCE, J.
Uptake of lead by vegetable from composts, containing lead
J. Ass. Pub. Anal. 9 (4), 119 - 121 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 76, 149696 (1972)
69. MARLETTA, G.P., GABRIELLI, L.F. und FAVRETTO, L.
Lead in Grapes exposed to Automobile Exhausts Gases
J. Sci. Food Agric. 24, 249 - 252 (1973)
70. MASSMANN, H.
Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette
Spectrochim. Acta 23 B, 215 - 226 (1968)
71. MAURER, A.J. und JOHN, M.K.
Effect of soil fumigation and six soil water regimes on mineral contents of carrots
Can. J. Plant Sci. 51, (4), 275 - 281 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 74, 59 844 (1971)
72. MERANGER, J.C.
Heavy metal content of fruit juices and carbonated beverages by atomic absorption spectrometry.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 5, (3), 271 - 275 (1970)
73. Mitteilung des Innenministeriums Rheinland-Pfalz
Priv. Mitteilung 1971
74. MONIER-WILLIAMS, G.W.
Lead in foods. Report on Public Health and Med. Subj. No. 88 Her Majesty Stationery Office London 1938
75. MOSANDL, A. und SCHMITT, A.
Bleibestimmung an Trauben, in Mosten und Weinen
Mitt. Klosterneuburg 22 (3), 165 - 168 (1972)
76. MOTTO, H.L., ROBERT, H.D., CHILKO, D.M. und MOTTO, C.K.
Lead in soils and plants: Its relationship to traffic volume and proximity to highways
Environ. Sci. Technol. 4 (3), 231 - 237 (1970)

77. PAGE, A.L. und GANJE, T.J.
Accumulation of lead in soils for regions of high
and low motor vehicle traffic density
Environ. Sci. Technol. 4 (2), 140 - 142 (1970)
78. PAGE, A.L., GANJE, T.J. und JOSHI, M.S.
Lead quantities in plants, soil and air near some
major highways in Southern California
Hilgardia 41 (1), 1 - 31 (1971)
79. POLO, M.C., GARRIDO, M.D., LLAGUNO, C.
und GARRIDO, J.
Determination of lead, zinc, copper, iron, calcium
and manganese in grape musts and wines by AAS
Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. 9 (4), 600 - 605 (1969)
Ref. Chem. Abstr. 73, 43 898 (1970)
80. QUINCHE, J.P., ZUBER, R. und BOVAY, E.
Verunreinigung der Pflanzen durch Blei entlang den
Straßen mit großer Verkehrsdichte
Phytopath. Z. 66, (3), 259 - 274
81. RÜSSEL, H.
Der Bleigehalt von Milch aus Norddeutschland
Arch. Lebensm. Hyg. 16, 82 - 83 (1965)
82. RÜSSEL, H. und SCHÖBERL, A.
Bleivergiftung bei Tieren und Bleigehalte in Futter-
und Lebensmitteln
Dtsch. Tierärztl. Wschr. 78, 353 (1971)
Ref. Fleischwirtschaft 51 (12), 1778 (1971)
83. SAPETTI, C.
Residue of lead from parasiticide treatment of fruit
trees
Sta. Chim. Agr. Sper. Torino Ann. 22, 105 - 121 (1964-
1966)
Ref. Chem. Abstr. 67, 115 839 (1967)
84. SOLDATOVIC, D. und KRAMBOURI, H.
Lead content of some Yugoslav wines and the most
frequent source of lead contamination of wines from
various containers
Hrana Ishrana 11 (11 - 12), 505 - 516 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 75, 62 148 (1971)

85. SOMERS, E. und SMITH, D.M.
Source and occurrence of environmental contaminants
Food Cosmet. Toxicol. 9 (2), 229 - 243 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 75, 87 143 (1971)
86. STANEK, J.
Content of trace elements in cow milk in areas with
solid industrial fallout
Cesk. Hyg. 14, (9 - 10), 310 - 314 (1969)
Ref. Chem. Abstr. 72, 88 971 (1970)
87. STOEWSAND, G.S.
Toxic metals in our food chain
N.Y. State Ass. Milk Food Sanit. Ann. Rep. 46,
27 - 28 (1972)
Ref. Chem. Abstr. 78, 132 356 (1973)
88. SUCHODOLLER, A.
Untersuchung von Pflanzen in der Nähe von Straßen über
den Bleigehalt und über die Aufnahme und Translokation
von Blei durch Pflanzen
Ber. Schweiz. Bot. Ges. 77, 266 - 308 (1967)
89. TER HAAR, G.
Air as a source of lead in edible crops
Environ. Sci. Technol. 4, 226 - 229 (1970)
90. VETTER, H. und MÄHLHOP, R.
Untersuchungen über Blei-, Zink- und Fluor-Immissionen
und dadurch verursachte Schäden an Pflanzen und Tieren
Landwirt. Forsch. 24 (3 - 4) 294 - 315 (1971)
91. WALLRAUCH, S.
Blei- und Cadmiumgehalte von Fruchtsäften und Trauben-
mosten
Flüssiges Obst 41 (4), 134 - 135 (1974)
92. WATANABE, T. und GOTO, S.
Absorption and translocation of As and Pb in soil by
legumes cucumber
Noyaku Kensasho Hokku 10, 57 - 61 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 75, 4731 (1971)
93. WELZ, B.
Atom-Absorptions-Spektroskopie
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1972

94. WILLITS, C.O. und TRESSLER, C.J.
Removal of lead in maple syrup by means of base
exchange material
Food Res. 4, 461 - 468 (1939)

95. ZUBER, R.
Die Bestimmung von Blei in pflanzlichen Materialien
mit Hilfe der AAS
Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 63, 229 - 239 (1972)
Ref. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 152, 50 (1973)

96. ZUBER, R., BOVAY, E. und TSCHANNEN, W.
Das Blei aus Motorfahrzeugabgasen, seine Akkumulation
und die damit verbundenen Gefahren
Schweiz. Landw. Mh. 49, 249 - 261 (1971)

97. ZURLO, N. und GRIFFIN, A.M.
Lead content of foods and beverages consumed in
Milan
Proc. Int. Symp. Environ. Health Aspects Lead
1972 (Publ. 1973) 93 - 98
Ref. Chem. Abstr. 79, 88048 (1973)

3300 CADMIUM

3310 Généralités, origine et teneur

Le cadmium se présente le plus souvent associé au zinc ; il est extrait du minerai de zinc après plusieurs distillations.

Le cadmium est utilisé dans les anti-oxydants et les revêtements de métaux. Les alliages du cadmium (oléate de cadmium) sont utilisés comme agents d'imprégnation. Les colorants qui contiennent du cadmium sont appréciés à cause de leur résistance à la lumière mais ne peuvent cependant pas être utilisés dans les denrées alimentaires. De même, les récipients en matière synthétique, en polyamide ayant des pigments contenant du cadmium ne peuvent pas être utilisés pour les denrées alimentaires (10).

Il n'existe pas à l'heure actuelle en République fédérale d'Allemagne de dispositions légales concernant la teneur des jus de fruits en cadmium. L'union internationale des jus de fruits autorise une teneur maximale en cadmium de 0,1 ppm sur la base d'une recommandation de RENTSCHLER (30). Jusqu'à présent la République fédérale d'Allemagne s'est fondée sur cette recommandation. Selon une proposition de règlement concernant la contamination de l'environnement (2) les jus de fruits ne peuvent plus contenir que 0,02 ppm de cadmium. TRUFFERT (39) prévoit cependant une teneur maximale autorisée de 0,5 ppm de Cd.

ESSING et al. (11) ont trouvé dans les denrées alimentaires allemandes une teneur en Cd de 5-85 ppb. Ces valeurs leur ont permis de calculer une absorption de cadmium journalière de 48 μg . Au Canada, l'absorption journalière de cadmium est de 70 μg (33) et aux USA l'absorption moyenne de cadmium est de 28 μg (7).

La monographie établie par BARTH et al. (3) permet d'avoir un aperçu de la façon dont le cadmium apparaît dans les denrées alimentaires.

Plus récemment, WALLRAUCH (40) a effectué une analyse sur la teneur en cadmium des jus de fruit. La teneur en cadmium des jus se trouvant dans le commerce est cependant largement inférieure aux limites de 0,1 et 0,05 ppm de Cd (valeur contenue dans le paragraphe "Literaturwerte").

Au cours d'une analyse des jus de fruit du point de vue de leur teneur en plomb et en cadmium (voir le chapitre consacré au plomb et aux valeurs contenues dans la littérature à ce sujet), MERANGER (22) a constaté que la teneur en cadmium est inférieure à 0,01 ppm.

THOMAS, ROUGHAN et WATTERS (35) ont calculé la teneur en cadmium des fruits frais. Ils ont abouti aux chiffres suivants :

Produit	Nombre d'échantillons	Cd en ppm	Moyenne
Tomate	10	0,01 - 0,08	0,02
Rhubarbe	5	0,01 - 0,04	0,02
Prune	6	0,01 - 0,04	0,01

Tableau 1 : Teneur en cadmium des fruits frais (35)

Dans une autre publication les mêmes auteurs ont publié les teneurs en cadmium des fruits et légumes en conserve (36)

Produit	Nombre d'échantillons	Type de boîte	pH du jus	Cadmium en ppm	Moyenne
Tomates	4	NL	4,0	0,01 - 0,01	0,01
Groseilles noires	4	L	2,0	0,01 - 0,01	0,01
Pamplemousses	4	NL	3,0	0,01	0,01
Ananas	5	NL	4,0	0,01 - 0,03	0,01
Abricots	3	NL	4,0	0,01	0,01
Oranges	3	NL	3,5	0,01 - 0,01	0,01
Pêches	4	NL	4,0	0,01 - 0,01	0,01
Rhubarbe	8	L	3,5	0,01 - 0,01	0,01
Pommes	7	NL	3,5	0,01 - 0,04	0,02
Prunes pour pâtisserie	6	NL	3,5	0,01 - 0,01	0,01
Damson [*]	2	L	3,5	0,01	0,01
Prunes	12	L	3,5	0,01 - 0,01	0,01
Epinards	7	L	3,5	0,03 - 0,18	0,08
Fèves cuites	7	NL	5,0	0,01 - 0,03	0,01
Total	76			0,01 - 0,18	0,02

Tableau 2 : Teneur en cadmium des fruits et légumes en conserve (36)

X : variété de prunes

NL = simple

L = vernie

Il n'a pas été possible de constater la différence entre les boîtes simples et les boîtes vernies.

Pour les légumes, les auteurs ont calculé les teneurs suivantes :

Produit	Nombre d'échantillons	Cadmium ppm	Moyenne
Poires :			
-complètes	6	0,01 - 0,09	0,03
-pelures	11	0,01 - 0,04	0,02
-chair	11	0,01 - 0,09	0,02
Choux	23	0,01 - 0,15	0,04
Pommes de terre	19	0,01 - 0,17	0,08
Oignons	11	0,01 - 0,09	0,04
Poireaux	4	0,02 - 0,09	0,04
Carottes	8	0,09 - 0,22	0,13
Rutabaga	8	0,01 - 0,08	0,05
Choux de Bruxelles	16	0,01 - 0,11	0,03
Cresson de fontaine	6	0,01 - 0,04	0,02
Légumes congelés	27	0,01 - 0,13	0,04
Cornichons	3	0,01	0,01
Céleri	33	0,01 - 0,05	0,04
Tomates	10	0,01 - 0,08	0,02
Champignons	3	0,01 - 0,02	0,02
Epices séchées	6	0,02 - 0,06	0,04
Divers	14	0,01 - 0,07	0,02
Total	199	0,01 - 0,22	0,04

Tableau 3 : Teneur en cadmium des légumes (35)

La teneur en cadmium des eaux de rivière, des eaux potables et des eaux minérales oscille entre 0 - 0,45 μg par litre. La teneur maximale autorisée de cadmium aux Etats-Unis pour l'eau potable est de 0,01 $\mu\text{g}/\text{l}$ (10).

3320

Causes de la contamination

Selon KLOKE (17) les facteurs suivants sont déterminants en ce qui concerne la contamination des denrées alimentaires végétales par le cadmium :

1. Gaz d'échappement des véhicules à moteurs (diesel)
2. Industrie transformatrice du cadmium et du zinc
3. Gazoil de chauffage
4. Engrais
5. Provenance du sol
6. Produits phytosanitaires contenant du cadmium
7. Conservation dans les récipients cadmiés ou contenant du cadmium
(voir paragraphe concernant l'entreposage et l'emballage).

3321

Contamination par les gaz d'échappement des véhicules à moteur

La circulation des véhicules à moteur constitue une source d'émission de cadmium étant donné que le diesel et le gazoil de chauffage contiennent 0,07 - 0,53 ppm de cadmium. Il ressort des ouvrages de LAGERWERFF et SPECHT (20) et LAGERWERFF (19) que non seulement la teneur en plomb mais également la teneur en cadmium augmente le long des routes. Cette augmentation est reproduite dans le tableau ci-dessous :

Eloignement de la route	Endroit où le prélèvement d'un échantillon du sol a lieu			
	I	II	III	IV
8 m	1,45	0,94	0,90	1,82
16 m	0,40	0,68	0,77	1,51
32 m	0,22	0,24	0,68	1,02

Tableau 4 : Teneur en cadmium du sol sec en ppm à proximité des routes - profondeur à laquelle l'échantillon a été prélevé 0 - 5 cm (20).

On constate également une augmentation dans les couches situées entre 5 et 10 cm et 10 et 15 cm. Dans les zones éloignées des routes, la teneur en cadmium diminue proportionnellement à l'accroissement de la distance par rapport à la source d'émission. Des échantillons d'herbe ont également été prélevés aux endroits précités. Les valeurs recueillies figurent dans le tableau suivant.

Eloignement	Endroit où a lieu le prélèvement de l'échantillon d'herbe			
	I	II	III	IV
8 m	0,95	0,75	0,49	0,74
16 m	0,73	0,63	0,37	0,49
32 m	0,50	0,48	0,25	0,26

Tableau 5 : Teneur en cadmium de l'herbe en ppm à proximité des routes (20)

3322

Contamination par l'industrie et par les combustibles fossiles

Dans la nature le cadmium apparaît toujours associé au zinc. C'est la raison pour laquelle dans les sources de contamination industrielle le cadmium apparaît toujours dans l'entourage des exploitations qui extraient et transforment le zinc.

La combustion du charbon, de l'huile, du bois, du papier et des déchets organiques provoque également une contamination par le cadmium. LAGERWERFF et SPECHT (20) ont trouvé 1 - 2 ppm de cadmium dans 8 échantillons différents de charbon et 0,007 - 0,53 ppm de cadmium dans les huiles de graissage, les huiles diesel et les huiles de chauffage.

Il n'a été possible de déceler que de faibles quantités de cadmium dans l'essence.

Sans tenir compte de la combustion du charbon et de l'huile, quelque 2.300 t de cadmium ont été renvoyées dans l'atmosphère aux Etats-Unis en 1968. Cela représente environ le tiers de la quantité globale de cadmium consommée aux Etats-Unis (16). En République fédérale la production de cadmium est passée de 409 tonnes (1960) à 799 t en 1969 (1).

Les engrais contiennent des quantités importantes de cadmium. SWAINE (34) a calculé des teneurs de 10 - 100 ppm de Cd pour le phosphate brut et 1 - 170 ppm Cd pour le superphosphate.

BERGNER, LANG et ACKERMANN (4) ont pu constater un accroissement sensible de la teneur en cadmium dans les terres de vignobles, dans le moût du raisin et dans le vin après un épandage d'un compost constitué de déchets riches en cadmium et en zinc.

3323

Absorption et répartition

LAGERWERFF (19) montre que la teneur en cadmium des radis est fonction de la teneur en cadmium du sol. A cet égard la comparaison entre l'absorption de plomb, de zinc et de cadmium est intéressante. L'accumulation du cadmium et du zinc est plus poussée dans les parties supérieures (feuillage) que dans la partie se trouvant sous terre (racines). Pour ce qui est du plomb c'est exactement l'inverse. Cela signifie que le plomb se déplace difficilement tandis que le transfert dans la plante du zinc et du cadmium est plus aisé (15).

ROSS et STEWART (31) ont observé qu'après une pulvérisation de CdCl_2 sur les pommes, le cadmium s'accumule au fur et à mesure de la maturité des pommes. Le mode de transport du cadmium est encore inconnu. Il semblerait que le cadmium est transféré des feuilles dans le fruit. Une analyse des composants de la pelure et de la chair du fruit pendant le mois de septembre 1964/65 et 1967 et le mois d'octobre 1964/65 et 1967, a permis de dégager les rapports suivants :

Cd dans la pelure :	Cd dans la chair du fruit	1964	1965	1967
	Septembre	0,33	0,46	0,44
	Octobre	0,56	0,50	0,54

Cela signifie que la répartition est restée pratiquement identique. La pelure contient cependant un pourcentage de cadmium plus élevé étant donné qu'elle ne représente que 10 % environ du poids total.

JOHN (14) signale que l'absorption de cadmium par les carottes peut être considérablement réduite en administrant de fortes quantités de chaux.

Le cadmium n'est présent dans aucun produit phytosanitaire autorisé depuis le 15/5/1971. L'office fédéral de la santé éprouve de sérieuses objections en ce qui concerne l'autorisation d'utiliser des produits contenant du cadmium (15).

Incidence de l'emballage et de l'entreposage

En Allemagne les objets contenant du cadmium ne peuvent pas entrer en contact avec les denrées alimentaires. Les chiffres contenus dans les ouvrages à ce sujet doivent être pris en considération en tenant compte de la date de la publication, de leur origine et des dispositions légales en vigueur concernant les denrées alimentaires :

A la suite de la corrosion des feuilles métalliques de cadmium des quantités de loin supérieures à 100 mg de Cd/l peuvent être transférées dans le vin. En ce qui concerne le vin et la bière, ces transferts de quantités importantes ont lieu en peu de temps comme l'indique le tableau ci-dessous (10) :

Durée du séjour h	Absorption de cadmium mg/l			
	Vin rouge		Vin blanc	Bière
	I	II		
1	40	30	30	8
2	160	40	35	16
3	200	50	40	20
4	250	60	60	40
6	280	80	80	60
8	320	100	120	80
10	320	120	320	200
24	500	200	520	210
48		400	700	220

Tableau 6 : Absorption du cadmium par le vin et la bière (selon (10)).

Contrairement à la soudure à l'étain, les soudures à l'argent, au cuivre, au zinc, qui contiennent du cadmium, sont interdites pour la fabrication des boîtes appelées à contenir des boissons.

Réduction de la contamination par le cadmium

Le contact avec des matériaux cadmiés ou contenant du cadmium pendant la fabrication devrait être exclu. Certains ouvrages consacrés à ce sujet ont permis de démontrer que des filtres cadmiés provoquent une contamination (12).

L'addition de substances contenant du cadmium en vue, par exemple, de contrôler la fermentation du vin mousseux (fabriqué à Trieste) est interdite, des quantités résiduelles élevées de cadmium ayant été décelées (10).

En ce qui concerne le vin une grande partie du cadmium pouvant aller parfois jusqu'à 45%, peut être éliminée dans la lie de la levure pendant la fermentation et les opérations suivantes de fabrication du vin. Les deux tableaux du diagramme ci-dessous le démontrent.

Cadmium ppb

1960 Ober-Ingelheimer Neunmorgen Silvaner

environ une semaine après la cueillette, en fermentation	4,1
environ trois semaines après la cueillette	3,9

1960 Ober-Ingelheimer Neunmorgen Portugieser

environ une semaine après la cueillette, en fermentation	4,3
environ deux semaines après la cueillette	4,0
environ cinq semaines après la cueillette, commercialisé	2,8

1960 Ober-Ingelheimer Salzborn, Portugieser

environ deux semaines après la cueillette, en fermentation	2,9
environ quatre semaines après la cueillette	2,3
environ neuf semaines après la cueillette, commercialisé	1,8

Tableau 7 : Teneur en cadmium du moût de raisin et des vins jeunes (selon (9))

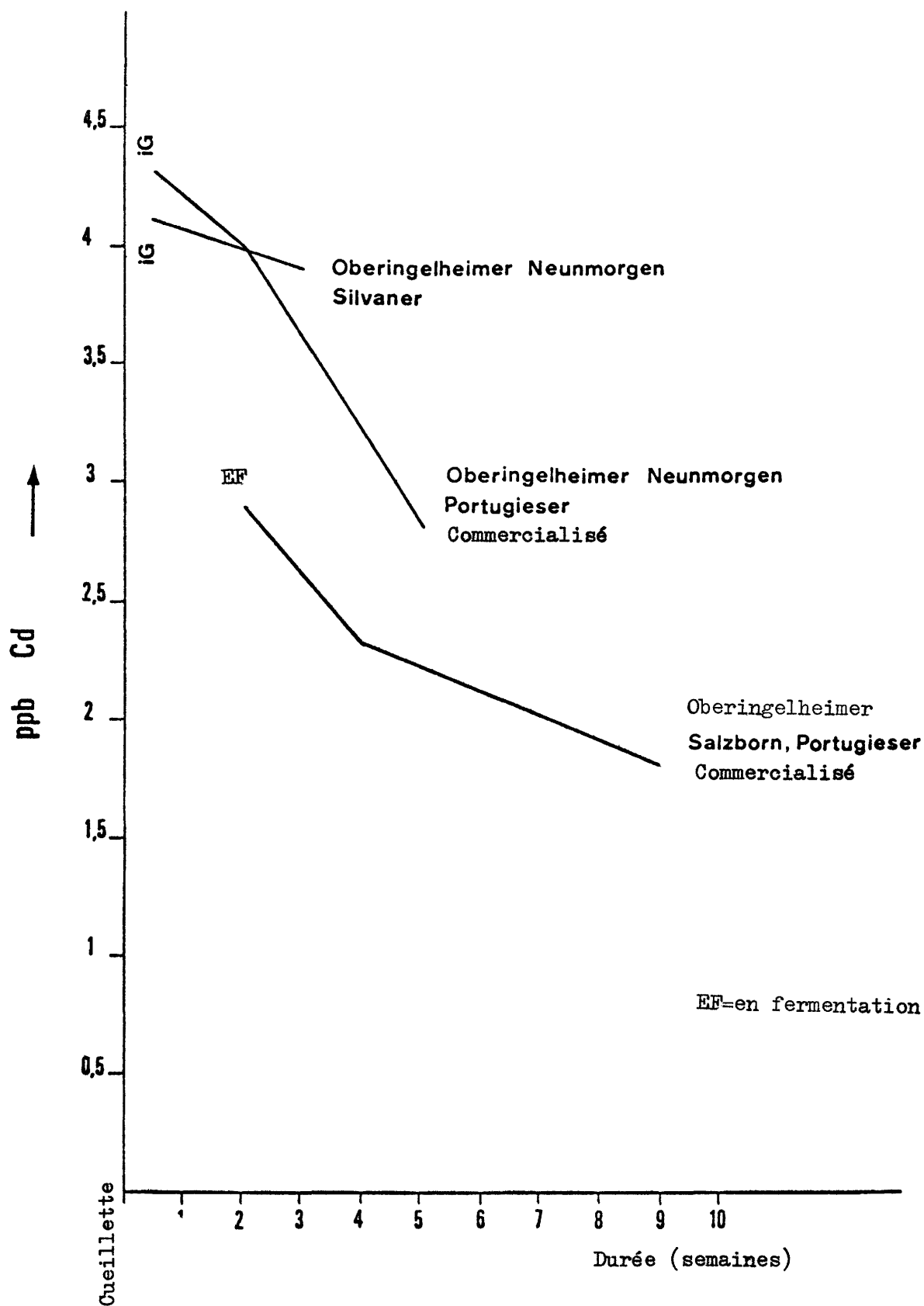


Diagramme 1 : Diminution de la teneur en cadmium pendant la préparation du vin.

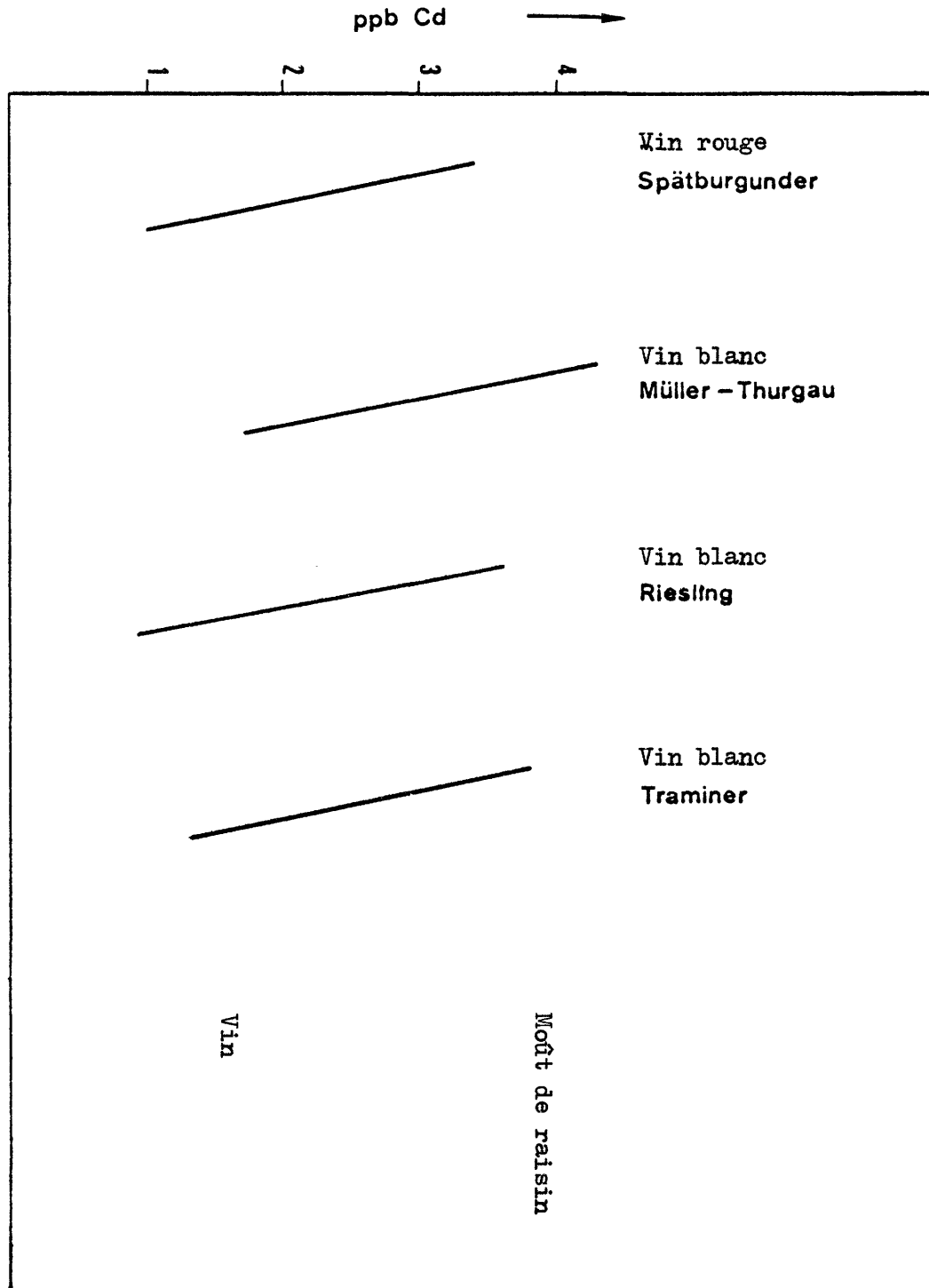


Diagramme 2 : Diminution du cadmium pendant la préparation du vin.

Produit		ppb Cadmium		Diminution %
		Moût	Vin	
Vin rouge	Spätburgunder	3,4	1,0	70 %
Vin blanc	Müller-Thurgau	4,3	1,7	60 %
	Riesling	3,6	0,9	75 %
	Traminer	3,8	1,3	66 %

Tableau 8 : Diminution du cadmium pendant la fermentation (10)

3350

Méthodes permettant de déterminer la teneur en cadmium

Les méthodes permettant de calculer les teneurs en cadmium doivent faire preuve d'une sensibilité encore plus élevée que celle des méthodes relatives à la détermination du plomb étant donné que le cadmium se présente en concentrations encore plus faibles.

Les méthodes utilisées le plus fréquemment sont les suivantes :

1. Spectrométrie de l'absorption atomique - avec et sans flamme
(Sensibilité sans flamme 10^{-12} g (5), (24), (27), (28) (37), (40)
2. Analyse de l'activation des neutrons
(Sensibilité $3 \cdot 10^{-8}$ g (8), (21)
3. Polarographie
(Sensibilité 10^{-10} m (9)
4. Voltamétrie inversée
(Sensibilité 10^{-9} g (13), (25), (26)
5. Méthode au dithizone
(Sensibilité 3,5 ppb Cd (32), (38)
6. Spectrographie de l'émission
(Sensibilité 0,01 μ g (23)

Citons encore la photométrie selon KRÖLLER (18) qui permet de détecter une teneur de 7 ppb cadmium. Ce procédé a été appliqué en vue de l'analyse de colorants. Le procédé au dithizone est plus sensible mais il n'est pas assez spécifique.

3360

Littérature

1. Anon.
Programm Umweltgestaltung und Umweltschutz des
Bundesministeriums für Jugend, Familie und Gesundheit
Bonn-Bad Godesberg vom 17.3.1971
2. Anon.
Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination
für 1974
Tagesztg. f. Brauerei 70 (147), 897 (1973)
3. BARTH, D., STELTE, W. und FELDHEIM, W.
Wissenschaftliche Veröffentlichung aus dem Gebiet
Spurenelemente und Ernährung. Heft 2 Cadmium
Inst. f. Ernährungswissenschaft I der Justus-Liebig-
Universität Giessen 1971
4. BERGNER, K.G., LANG, B. und ACKERMANN, H.
Zum Cadmiumgehalt von deutschen Weinen
Mitt. Klosterneuburg 22, 101 - 105 (1972)
5. BLUMENTHAL, A. und TROTTMANN, K.
Blei-, Eisen-, Zink-, Cadmium- und Zinngehalt kon-
servierter Lebensmittel
Alimenta 12, 141 - 144 (1973)
6. DIEHL, F.J.
Schwermetallgehalte in Lebensmitteln
Ber. Landwirtschaft 50, (2), 256 - 266 (1972)
7. DUGGAN, R.E. und LIPSCOMB, G.Q.
Dietary intake of pesticide chemicals in the United
States
Pestic. Monit. J. 2, 153 (1969)
8. EDCINTON, D.N. und LUCAS, H. jr.
Semiautomatic method of neutron activation analysis
with application to environmental studies
Nucl. Tech. Environ. Pollut. Proc. Symp. 1970 (pub. 1971)
311 - 322
Ref. Chem. Abstr. 75, 143 690 (1971)
9. ESCHNAUER, H.
Bestimmung von Cadmium in Wein
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 127 (1), 4 - 10 (1965)
10. ESCHNAUER, H.
Spurenelemente in Wein und anderen Getränken
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1973

11. ESSING, H.C., SCHALLER, K.H., SZADOWSKI, P.
und LEHNERT, G.
Usuelle Cadmiumbelastung durch Nahrungsmittel und
Getränke
Arch. Hyg. Bakt. 153 (6), 490 - 494 (1969)
12. FORTNER, P.
Vergiftung durch cadmiumhaltigen Wein
Pharm. Zentralh. 73, 769 - 774 (1932)
Ref. in Eschnauer, H. (10)
13. HUNDLEY, H.K. und WARREN, E.C
Determination of cadmium in total diet samples by
anodic stripping voltammetry
J. Ass. Off. Agric. Chem. 53 (4), 705 - 709 (1970)
14. JOHN, M.K.
Heavy Metals in Plants and Soils
Canad. Agric. 17, 20 - 22 (1972)
15. KLOKE, A.
Cadmium in Boden und Pflanze - Ein Beitrag zum
Thema "Umweltschutz"
Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. 23, (11)
164 - 167 (1971)
16. KLOKE, A.
Zur Anreicherung von Cadmium in Böden und Pflanzen
Landwirt. Forsch. Sonderh. 27/II, 200 - 206 (1972)
17. KLOKE, A.
Schwermetalle in Nahrungs- und Futterpflanzen
Dtsch. Lebensmittel Rdsch. 69, 45 - 49 (1973)
18. KRÖLLER, E.
Eine empfindliche Bestimmungsmethode für Cadmium in
Lebensmittelfarbstoffen
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 125, 401 - 405
(1964)
19. LAGERWERFF, J.V.
Uptake of cadmium, lead and zinc by radish from soil
and air
Soil Sci. 111, (2), 129 - 133 (1971)
20. LAGERWERFF, J.V. und SPECHT, A.V.
Contamination of roadside soil and vegetation with cad-
mium, nickel, lead and zinc
Environ. Sci. Technol. 4(7), 583 - 586 (1970)

21. LJUNGGREN, K. et al.
Activation analysis of mercury and other environmental
pollutants in water and aquatic systems
Nucl. Tech. Environ. Pollut. Proc. Symp. 1970
(pub. 1971) 375 - 405
Ref. Chem. Abstr. 75, 80 066 (1971)
22. MERANGER, J.C.
The heavy metal content of fruit juices and carbonated
beverages
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 5 (3), 271 - 275
(1970)
23. MERTZ, D.P., KOSCHNICK, R., WILK, G. und
PFEILSTICKER, K.
Untersuchungen über den Stoffwechsel von Spurenelementen
beim Menschen
Z. klin. Chem u. klin. Biochem. 6 171 - 174 (1968)
24. MÜLLER, U. und WINDEMANN, H.
Determination of abundant and trace elements in foods
and drinking waters by AAS
Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. 63, (4), 485 - 511 (1972)
Ref. Chem Abstr. 79, 40 985 (1973)
25. MURTHY, G. K. und RHEA, U.
Cadmium and silver content of milk
J. Dairy Science 51 (4), 610 - 613 (1968)
Ref. Chem. Abstr. 68, 103 906 (1968)
26. NEEB, R.
Inverse Polarographie und Voltammetrie
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1969
27. ODA, M.
The determination of heavy metals in animals for food
by AAS. Cadmium, zinc, copper and lead accumulation of
the rabbit and the domestic fowl.
Nagasaki Igakkai Zasshi 45, (10 - 11), 552 - 556 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 75, 97 303 (1971)
28. OMANG, S.H.
Practical application of flameless atomic absorption
for the determination of nanogram amounts of metal
Kjemi 31 (6), 13 - 15 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 76, 67 785 (1972)

29. RAUTU, R. und SPORN, A.
Beiträge zur Bestimmung der Cadmiumzufuhr durch
Lebensmittel
Nahrung 14 (1), 25 - 31 (1970)
Ref. Chem. Abstr. 73, 33 967 (1970)
30. RENTSCHLER, H.
Toleranzen für die Metalle Aluminium und Cadmium in
Fruchtsäften
Internationale Fruchtsaft-Union, Ber. der Wissenschaft-
lich-Technischen Kommission 7, 65 - 70 (1966)
Ref. Chem. Abstr. 70, 86 398 (1969)
31. ROSS, R.G. und STEWART, D.K.P.
Cadmium residue in apple fruit and foliage following a
cover spray of cadmiumchloride
Can. J. Plant Sci. 49 (1), 49 - 52 (1969)
32. SALTZMANN, B.E.
Colorimetric microdetermination of cadmium with
dithizone
Anal. Chem. 25, 493 - 496 (1953)
33. SOMERS, S. und SMITH, D.M.
Source and occurrence of environmental contaminants
Food Cosmet. Toxicol. 9 (2), 229 - 243 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 75, 87 143 (1971)
34. SWAINE, D.J.
The trace element content of fertilizers
Techn. Comm. Bur. Soil Sci. Harpenden Nr. 52,
306 (1962)
zitiert in Klope, A. (15)
35. THOMAS, B., ROUGHAN, J.A. und WATTERS, E.
The lead and cadmium content of some vegetable food-
stuffs
J. Sci. Food Agric. 23 1493 - 1498 (1972)
36. THOMAS, B., ROUGHAN, J.A. und WATTERS, E.
Lead and cadmium in canned food
J. Sci. Food Agric. 24, 447 - 449 (1973)

37. TONOUCHI, S., SUZUKI, T., SOTOBAYASHI, T.
und KOYAMA, S.
Determination of cadmium by AAS combined with
solvent extraction with high molecular weight amines
Bunseki Kagaku 20 (11), 1453 - 1455 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 76, 54 043 (1972)

38. TREPTOW, H. und ASKAR, A.
Bestimmung von Schwermetallgehalten in Obst- und
Gemüsekonserven
Dtsch. Z. f. Lebensmitteltechnol. 25 (1), 6 - 10
(1974)

39. TRUFFERT, L.
Das Cadmium in Lebensmitteln
Ann. fals. Fraudes 43, 219 - 225 (1950)
Ref. Z. Lebensmittel Unters. u. -Forsch. 93, 234 (1951)

40. WALLRAUCH, S.
Blei- und Cadmiumgehalte von Fruchtsäften und Trauben-
mosten
Flüssiges Obst 41 (4), 134 - 135 (1974)

3400

MERCURE

3410

Généralités, origine et teneur

Le mercure et ses alliages ont de nombreuses utilisations sur le plan industriel, par exemple en vue de la fabrication d'appareils électriques, en tant que catalyseur, il est également utilisé lors de l'électrolyse chlore-alcali, lors de la fabrication du papier, des produits pharmaceutiques et des produits phytosanitaires.

En République fédérale d'Allemagne la quantité de mercure consommée annuellement à des fins industrielles s'élève à 775 t dont 26 t pour les produits phytosanitaires.

La contamination de l'environnement par le mercure a attiré l'attention de l'opinion publique lorsque se produisirent des empoisonnements en masse au Japon. Ces empoisonnements étaient dus à des eaux usées contenant du mercure provenant d'usines chimiques et de papeteries dans la rivière de Minamata (d'où le nom de maladie de Minamata). Le mercure s'est enrichi dans les poissons dont la consommation a provoqué la maladie précitée.

Compte tenu de l'importance particulière du poisson et des produits à base de poisson dans l'alimentation de nombreux individus, la plupart des publications concernent les teneurs en mercure des poissons et des méthodes permettant d'en déterminer les teneurs. On ne trouve que rarement des données concernant les teneurs en mercure dans les produits végétaux alimentaires et les fourrages.

La toxicité est déterminée par la forme sous laquelle le mercure est absorbée étant donné que c'est elle qui détermine la résorption.

Le mercure combiné inorganique est résorbé à concurrence de 2 - 5 % ; en revanche le mercure de méthyle est résorbé à concurrence de 100 % (15).

Dans les produits végétaux alimentaires et dans les fourrages la proportion de mercure de méthyle ne devrait être que de 2 - 3 % de la quantité totale de mercure (15).

L'absorption journalière de mercure a été calculée par plusieurs auteurs dont nous exposons ci-dessous les résultats.

STOCK (31)	0,005 - 0,010 mg
MONIER - WILLIAMS (21)	0,005 - 0,020 mg
ABBOTT, TATTON (1)	0,014 mg
STOEWSAND (32)	0,025 mg
JERVIS, TIEFENFACH (14)	0,050 mg
KONDO (16)	0,050 - 0,200 mg

Tableau 1 Absorption journalière de mercure par les denrées alimentaires

Tableau des ouvrages consacrés à ce sujet

La valeur indiquée par KONDO (16) de 0,200 mg de Hg/jour concerne une région touchée par le mercure (environs d'une mine de mercure). La valeur calculée par JERVIS et TIEFENBACH (14), de 0,050 mg Hg est contestée, toutes les analyses effectuées par les deux auteurs indiquant des résultats très élevés. En revanche, le Food and Drug Directorate d'Ottawa n'a trouvé aucun échantillon ayant une teneur en mercure supérieure à 0,020 ppm Hg sur plus de 800 analyses (30).

Nous reproduisons ci-après un tableau des teneurs en mercure.

En ce qui concerne les pommes et les poires, les teneurs suivantes sont signalées :

Produit	Auteurs		
	(31)	(29)	(28)
Pommes	0,004	0,002-0,003	0,0019 - 0,0116
Poires	0,012	0,004	0,0035 - 0,004

Tableau 2 : Comparaison des teneurs en mercure des pommes et des poires, calculées par divers auteurs

Produit	Teneur en mercure	Moyenne	Auteur
Figues séchées	0,0029 - 0,0107	0,0068	{ (28)
Raisins	0,0086		
Choux de Bruxelles	0,001 - 0,007	0,003	
Choux			{ (18)
Brocoli	0,001 - 0,009	0,004	
Pommes de terre	0,001 - 0,004	0,001	
Pommes	0,002 - 0,003	0,002	
Carottes	0,003 - 0,004	0,003	
Tomates importées	0,002 - 0,007	0,003	
Tomates en conserve (boîtes)	0,001 - 0,006	0,002	
Jus et purée de tomates			
Riz	0,003 - 0,010	0,005	

Tableau 3 : Teneur en mercure des denrées alimentaires en ppm

CHUN (8) donne pour les fruits et légumes une teneur en mercure de 0,035 - 0,190 ppm. LEE (19) a calculé pour les germes de soja une teneur en mercure de l'ordre de 0,088 et pour le persimmon 0,104 ppm.

Les teneurs en mercure des jus de fruits se situent entre 0,8 et 2,2 ppb (5).

Dans un règlement relatif à la contamination de l'environnement en république fédérale d'Allemagne, les teneurs en mercure des boissons et jus de fruits non alcoolisés sont fixées à un maximum de 0,01 ppm (3).

3420

Contamination par le mercure

Le mercure et ses alliages qui entre-temps se sont répandus partout entraînent également un enrichissement dans et sur les fruits et les légumes.

En outre, le mercure est partie composante des produits phytosanitaires en contact avec les produits agricoles. Les alliages du mercure jouent un rôle important dans le traitement des semences (décapant) et dans l'aspersion des arbres fruitiers.

A l'heure actuelle, la République fédérale d'Allemagne autorise l'utilisation de 11 agents seulement contenant du mercure, dans les produits phytosanitaires (15). L'aspersion des pommes, des poires et des tomates au moyen de produits phytosanitaires contenant du mercure a entraîné une augmentation de la teneur en mercure qui est comparée dans le tableau ci-après à celle des produits non traités.

Produit	ppm Hg	
	Non traité	Traité
Pommes	0,002 - 0,010	0,140
Poires	0,010	0,100 - 0,260
Tomates	0,005	0,11

Tableau - Teneur en mercure des fruits et légumes traités et non traités (selon (15))

L'aspersion d'une solution contenant du mercure sur les pommes a permis d'obtenir les résultats suivants : (7)

Une aspersion de pommes pratiquée à quatre ou six reprises entre le 120e et le 75e jour avant la récolte a permis de calculer au moment de la récolte des résidus s'élevant encore à 0,052 - 0,082 ppm de mercure. Il n'a pas été possible de constater de résidus dans les pommes ayant été aspergées de une à trois fois.

L'aspersion des petites pommes a été effectuée entre le 30e et le dernier jour précédant la récolte. Au moment de la récolte il était possible de déterminer encore des teneurs de l'ordre de 0,225 - 0,038 ppm de mercure. Une aspersion pratiquée entre le 90e et le 60e jour avant la récolte n'a pas permis de constater de résidus.

NARDIN (22) a examiné également ces incidences et est arrivé aux résultats suivants :

La teneur en mercure des pommes (sans pépins) aspergées trois ou quatre fois à l'aide de produits phytosanitaires contenant du mercure était de 0,001 - 0,048 ppm de mercure.

La teneur en mercure des pommes aspergées deux fois n'était plus que de l'ordre de 0,03 ppm de mercure. Pendant la saison 1964/1965 des Granny Smith ont été aspergées deux fois. On a constaté des résidus de 0,046 ppm de mercure.

KLOKE (15) exprime l'espoir que les produits phytosanitaires contenant du mercure seront remplacés rapidement par d'autres produits même si l'incidence du mercure sur les fruits et légumes est minime.

3430

Réduction de la teneur en mercure

Abstraction faite de l'interdiction totale d'utiliser des produits phytosanitaires contenant du mercure, il n'existe pas à l'heure actuelle de technologie valable permettant de réduire la teneur en mercure du jus de fruit.

Il n'a pas été possible de trouver d'information dans les ouvrages spécialisés concernant l'incidence des techniques appliquées à l'heure actuelle sur la teneur en mercure du jus de fruit.

En cas d'empoisonnement grave par des sels minéraux de mercure l'utilisation d'agents chélateurs tel que le 2,3 - Dimercaptopropanol (BAL - British Anti - Lewisite) constitue une thérapeutique efficace. Il est possible que l'application de cette combinaison permette de réduire la teneur en mercure des jus de fruit mais il n'a pas été possible d'obtenir des informations plus précises (27).

Dans un autre secteur de la préparation des denrées alimentaires il a été possible de réduire la teneur en mercure grâce à des procédés technologiques. Il s'agit du concentré de protéine de poisson dont il a été possible de réduire la teneur en mercure à l'aide d'enzymes (4) et par extraction (20) (34).

3440

Méthodes permettant de déterminer la teneur en mercure dans les
denrées alimentaires

La publication de SCHELENZ et DIEHL (27) permet d'avoir un bon aperçu des méthodes de détermination habituelles. Il s'agit principalement des méthodes suivantes :

1. Colorimétrie au dithizone (sensibilité : 0,05 ppm Hg (23)) ;
2. Analyse spectrophotométrique de l'absorption atomique
(sensibilité : 0,01 ppm de mercure (6), (9), (13), (24), (25)) ;
3. Analyse de l'activation des neutrons (sensibilité : 0,001 ppm de
mercure après régénération chimique (8), (12), (17), (29)) ;
4. Dilution isotopique (sensibilité : 0,04 ppm Hg (26)) ;
5. Méthodes chromatographiques (sensibilité : 0,001 ppm Hg (11), (33)).

La firme Perkin-Elmer indique une sensibilité de l'ordre de 10 μ g pour sa technique spéciale lors de la spectrophotométrie de l'absorption atomique selon HATCH et OTT (13). Cela correspondrait à une concentration de 0,010 ppm Hg pour un échantillon pesant 1 g. La préférence devrait être donnée à la spectrophotométrie de l'absorption atomique avec vapeur froide compte tenu du coût peu élevé qu'elle représente par rapport à l'analyse de l'activation des neutrons.

3450

Littérature

1. ABBOTT, D.C. und TATTON, J.O.G.
Pesticide residue in the total diet in England and
Wales 1966 - 1967. IV. The mercury content of the total
diet
Pestic. Sci. 1, 99 - 100 (1970)
2. Analytical Methods Committee
The determination of small amounts of mercury in
organic matter
Analyst 90, 515 - 530 (1965)
3. Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination
für 1974
Tagesztg. f. Brauerei 70, (147), 897 (1973)
4. ARCHER, M.C., STILLINGS, B.R., TANNENBAUM, S.R.
und WANG, D.C.
Reduction in mercury content of fish protein concentrate
by enzymic digestion
J. Agric. Food Chem. 21 (6), 1116 - 1117 (1973)
5. BIELIG, H.J.
Privatmitteilung 1974
6. BRANDENBURGER, H. und BADER, H.
Determination of mercury by flameless atomic absorption
Atomic Absorption Newsletters 7, 53 (1968)
7. CHICHOSZUWA, E., HORDYNSKA, S. und LEGATOWA, B.
Mercury residue in apples sprayed with mercury fungicide
Pr. Inst. Sadow. Skiernjwiczach 13, 121 - 131 (1969)
Ref. Chem. Abstr. 75, 4136 (1971)
8. CHUN, S.Y.
Determination by neutron activation analysis of mercury
residue in foods
Han'guk Sikp'um Kahakhoe 3 (3), 135 - 143 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 76, 84 582 (1972)
9. CLARK, D., DAGNALL, R.M. und WEST, T.S.
The determination of mercury by atomic absorption
spectrography with the "Delves Sampling Cup" technique
Anal. chim. Acta 58, 339 - 346 (1972)
10. DIEHL, F.J.
Schwermetallgehalte in Lebensmitteln
Ber. Landwirtschaft 50 (2), 256 - 266 (1972)

11. FISHBEIN, L.
Chromatographic and biological aspects of organomercurials
Chromatogr. Revs. 13, 83 - 162 (1970)
12. GUINN, V.P.
Neutron activation analysis and its application to the analysis of food products
J. Am. Oil Chem. 45, 767 - 774 (1968)
Ref.Chem. Abstr. 70, 18930 (1969)
13. HATCH, R.W. und OTT, W.L.
Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrometry
Anal. Chem. 40, 2085 - 2087 (1968)
14. JERVIS, R.E. und TIEFENBACH, E.
Trace mercury determination in a variety of foods
Nucl. Methods Environ. Res. Proc. Amer. Nucl. Soc. Top Meeting 1971, 188 - 196
Ref. Chem. Abstr. 79, 77 092 (1973)
15. KLOKE, A.
Schwermetalle in Nahrungs- und Futterpflanzen
Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 69 (1), 45 - 49 (1973)
16. KONDO, M.
Recent problems on investigation and surveillance of environmental pollution by mercury in Japan
Rep. on 3rd techn. Meeting on the Occurrence and Significance of Chemicals in the Environment Berlin I/72
OECD, Paris 63 - 67
Ref. in Kloke A. (15)
17. KOSTA, L. und BYRNE, A.R.
Activation analysis for mercury in biological samples at nanogram level
Talanta 16, 1297 - 1303 (1969)
18. LEE, D.F., THOMAS, B., ROUGHAN, J.A. und WATTERS, E.D.
Mercury content of some foodstuff of vegetable origin
Pestic. Sci. 3, 13 - 17 (1972)

19. LEE, E.O.
Content of mercury in Korean soybean sprouts and persimmon in market
Han'guk Yongyanghak Hoeji 2 (2 - 3), 87 - 89 (1969)
Ref. Chem. Abstr. 74, 139 610 (1971)
20. LEE, S.Y. und RICHARDSON, T.
Use of thiolated aminoethylcellulose to remove mercury bound to solubilized fish protein
J. Milk Food Technol. 36 (5), 267 - 271 (1973)
Ref. Chem. Abstr. 79, 51 870 (1973)
21. MONIER-WILLIAMS, G.W.
Trace metals in food
Chapman and Hall, London 1950
22. NARDIN, H.F.
Mercury residues in apple fruit sprayed with phenyl-mercury chloride
Aust. J. Exp. Agr. Anim. Husb. 11 (9), 252 - 253 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 75, 87 175 (1971)
23. Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 10th Ed.
Association of official Agricultural Chemists
Washington, D.C. 20044 1965
24. OLIVIER, M.
Determination of traces of mercury by flameless atomic absorption spectrometry
Z. Anal. Chem. 25, (3), 187 - 191 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 76, 84 582 (1972)
25. PAPPAS, E.G. und ROSENBERG, L.A.
Determination of submicrogram quantities of mercury by cold vapor atomic absorption photometry
J. Ass. Off. Agric. Chem. 49, 782 - 792 (1966)
26. RUZICKA, J. und LAMM, C.G.
Automated determination of traces of mercury in biological materials by substoichiometric radioisotope dilution
Talanta 16, 157 - 168 (1969)
27. SCHELENZ, R. und DIEHL, F.J.
Quecksilber in Lebensmitteln
Medizin und Ernährung 12, (11), 241 - 249 (1971)

28. SCHELENZ, R. und DIEHL, F.J.
Quecksilbergehalte von Lebensmitteln des deutschen Marktes
Z. Lebensmittel-Unters.-Forsch. 15, 369 - 375 (1973)
29. SJÖSTRAND, B.
Simultaneous determination of mercury and arsenic in biological and organic matters by activation analysis
Anal. Chem. 36, 814 - 819 (1964)
30. SOMERS, E. und SMITH, D.M.
Sources and occurrence of environmental contaminants
Food Cosmet. Toxicol. 9 (2), 229 - 243 (1971)
31. STOCK, A.
Die mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers und ihre Anwendung auf hygienische und medizinische Fragen
Svensk. Kem. Tidskr. 50, 242 (1938)
32. STOEWSAND, G.S.
Trace metals in our food chain
N.Y. State Ass. Milk Food Sanit. Ann. Rep. 46, 26 -28 (1972)
Ref. Chem. Abstr. 78, 132 356 (1973)
33. WESTÖÖ, G.
Methylmercury compounds in foodstuff I. II.
Acta Chem. Scand. 20, 2131 - 2137 (1966)
21, 1790 - 1800 (1967)
34. YANNAI, S. und SALTZMANN, R.
Elimination of mercury in fish
J. Sci. Food Agric. 24, 157 - 161 (1973)

3500 ETAIN

3510 Généralités, origine et teneurs

L'étain se présente principalement comme un composant (revêtement en étain) des boîtes en fer blanc utilisées dans l'industrie des denrées alimentaires. Autrefois les capsules des bouteilles de vin étaient fabriquées en stanniol (plaque d'étain pur). Aujourd'hui le stanniol a été remplacé par de minces feuilles d'aluminium.

Pour la fabrication de matières synthétiques spéciales et pour la synthèse des produits de lutte contre les parasites, on utilise des alliages d'étain organique (10).

L'étain ne doit pas être considéré comme faisant partie des métaux particulièrement toxiques et il occupe par conséquent une place spéciale dans la présente étude.

Dans les ouvrages consacrés à ce sujet, on ne trouve que peu de cas de symptômes d'intoxication gastro-intestinale après l'ingestion de denrées alimentaires contenant de l'étain.

Aux fins de la présente étude, il est particulièrement important d'examiner l'absorption de l'étain par les produits qui sont entreposés dans les boîtes en fer blanc.

En présence de certains facteurs que nous examinerons de façon plus détaillée ci-après, l'étain donne des combinaisons solubles.

Une absorption limitée de l'étain par les produits clairs (asperges, champignons) est souhaitable du point de vue technologique parce qu'elle permet de conserver la couleur claire du produit et empêche toute coloration.

Du point de vue toxicologique cependant l'on s'efforcera de maintenir la teneur en étain la plus basse possible. C'est la raison pour laquelle il faut établir des teneurs maximales pour l'étain dans le cadre des normes de qualité à mettre au point qui tiendront compte à la fois des données technologiques et toxicologiques.

En République fédérale, il n'existe pas de disposition légale fixant la limite maximale de la teneur en étain ; en général, on tolère 250ppm de Sn (1). Des efforts sont déployés toutefois afin d'abaisser le niveau de tolérance. PFEILSTICKER (26) propose une limite de 100 ppm de Sn tandis que WINKLER (35) estime qu'une teneur en étain supérieure à 25 ppm n'est ni nécessaire ni souhaitable.

3520

Incidence du matériel d'emballage et des conditions d'entreposage

Le chapitre "étain" doit être considéré principalement du point de vue de l'emballage et de l'entreposage, les autres causes de la contamination étant reléguées à l'arrière-plan (20), (21).

Mis à part les travaux concernant la teneur en étain des denrées alimentaires, il n'existe en fait que peu de travaux systématiques sur l'absorption de l'étain qui tiennent compte de facteurs importants (3), (27), (28).

Les facteurs importants qui exercent une incidence sur l'absorption de l'étain sont les suivants :

1. durée de l'entreposage ;
2. température de l'entreposage ;
3. pH du produit ;
4. résistance du revêtement d'étain ;
5. oxygène présent (dans l'espace libre du récipient ou dissout dans le produit) ;

6. teneur en nitrate du produit ;
7. teneur en SO_2 du produit ;
8. type de boîte (simple - vernie).

Durée de l'entreposage et température de l'entreposage

La durée de l'entreposage et la température de l'entreposage sont étroitement liées comme le montre le diagramme ci-dessous :

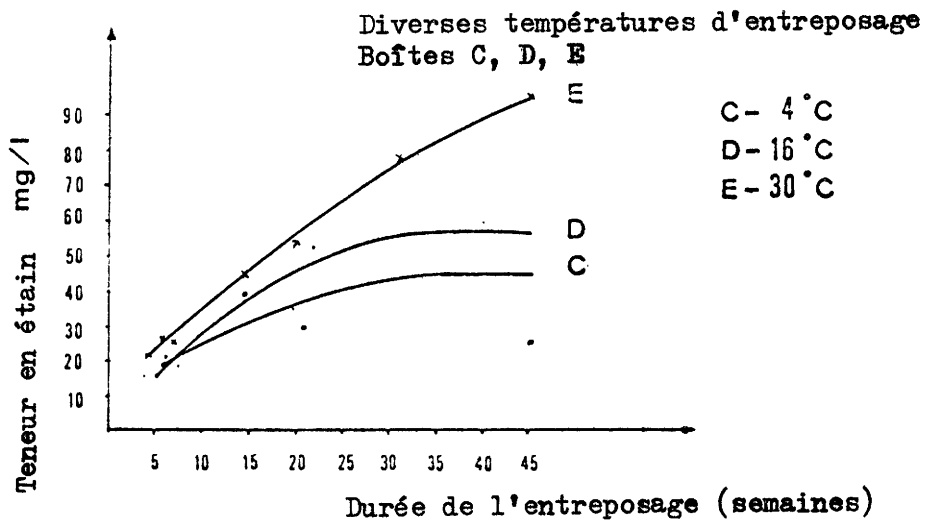


Tableau 1 - Teneur en étain du jus d'orange dans des boîtes en fer blanc simple en fonction de la température de l'entreposage (selon (3))

L'absorption maximale d'étain (95 ppm après 45 semaines d'entreposage) a été obtenue avec une température d'entreposage de 30°C. pour une température de 16°C l'absorption d'étain n'était que de la moitié (54 ppm) après 45 semaines.

ROYO-IRANZO et al. (27) a confirmé ces résultats dans des ouvrages détaillés consacrés à ce sujet. Toutefois, le matériel dont sont fabriquées les boîtes et les conditions de remplissage étaient quelque peu différents de sorte que les valeurs ne sont comparables que sous réserve.

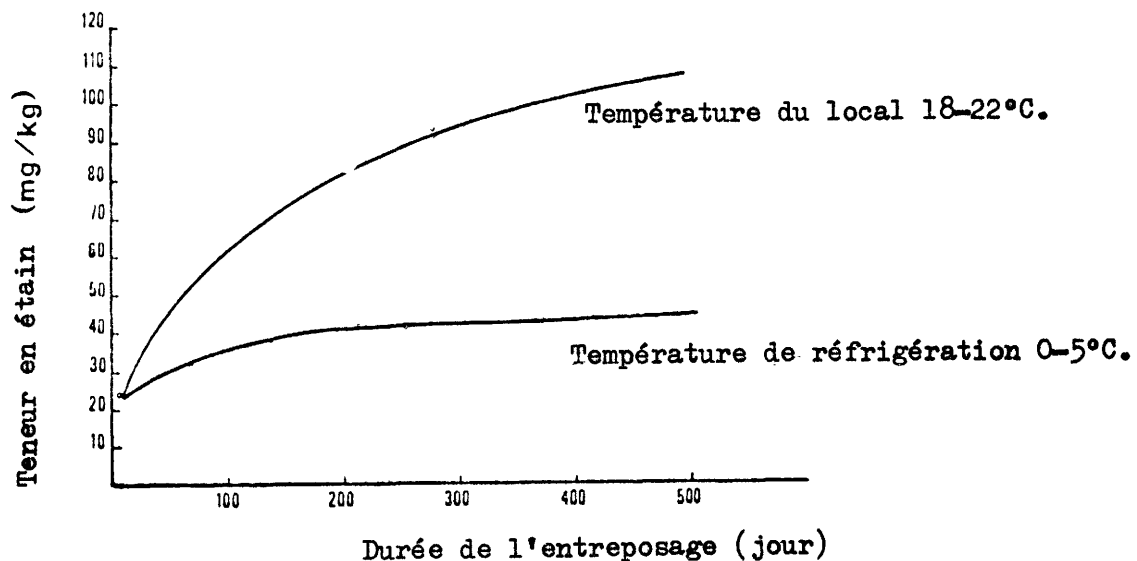


Tableau 2 : Modifications de la teneur en étain du jus d'orange en fonction de la durée de l'entreposage (selon Royo-Iranzo(27))

pH du produit

L'absorption de l'étain est influencée manifestement par le pH du produit. Le diagramme ci-dessous le montre clairement.

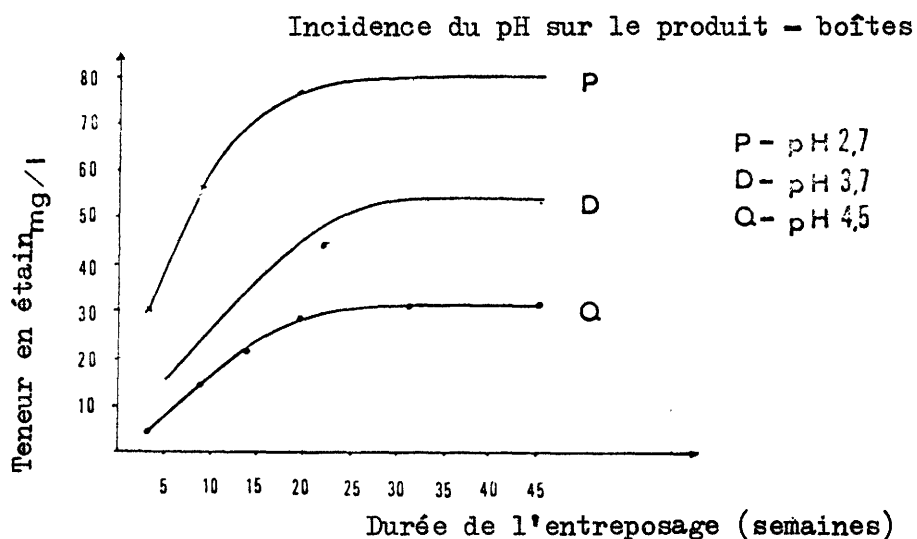


Tableau 3 : Teneur en étain des jus d'orange dans des boîtes en fer blanc simple en fonction du pH du jus (selon (3))

C'est lorsque le pH du produit est le plus faible (pH 2,7) que le produit absorbe le plus d'étain (108 ppm après 45 semaines d'entreposage). L'absorption d'étain diminue en fonction de l'augmentation du pH.

L'incidence du pH sur la teneur en étain pour une teneur en nitrate de l'ordre de 50 ppm a été examinée à l'aide d'une substance modèle (12).

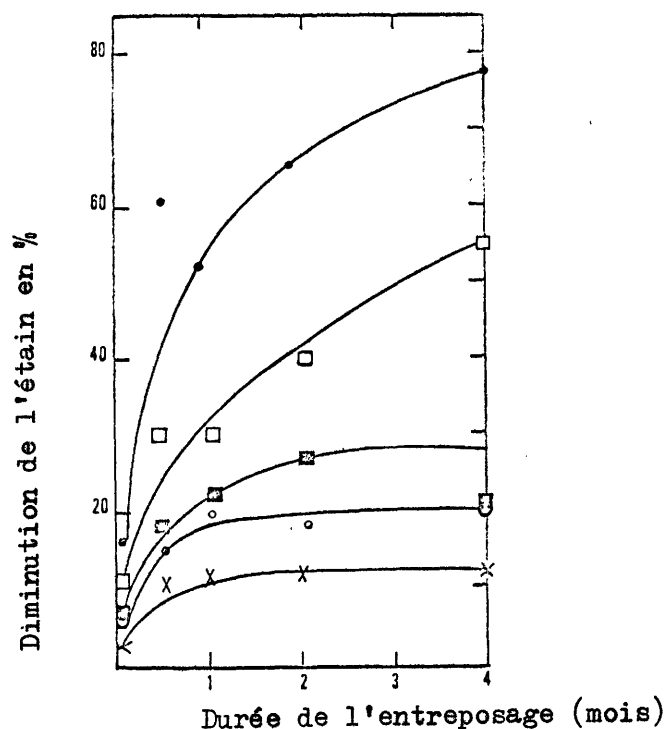


Tableau 4 : Diminution de l'étain des boîtes de conserve.

Produit : solution tampon de citrate pH 3,0 ; 4,0 ; 5,0 ;
6,0 et 7,0 comportant chaque fois 50 ppm de nitrate (12)

Selon les analyses indiquées il est permis de s'attendre lors de l'entreposage de jus de fruits dans des boîtes en fer blanc simple à une diminution progressive de l'étain étant donné que le pH des jus de fruits est acide (3,0 - 3,5).

Épaisseur de la couche d'étain

L'incidence de l'épaisseur de l'étamage sur la corrosion des boîtes en fer blanc polies est illustrée par le schéma suivant :

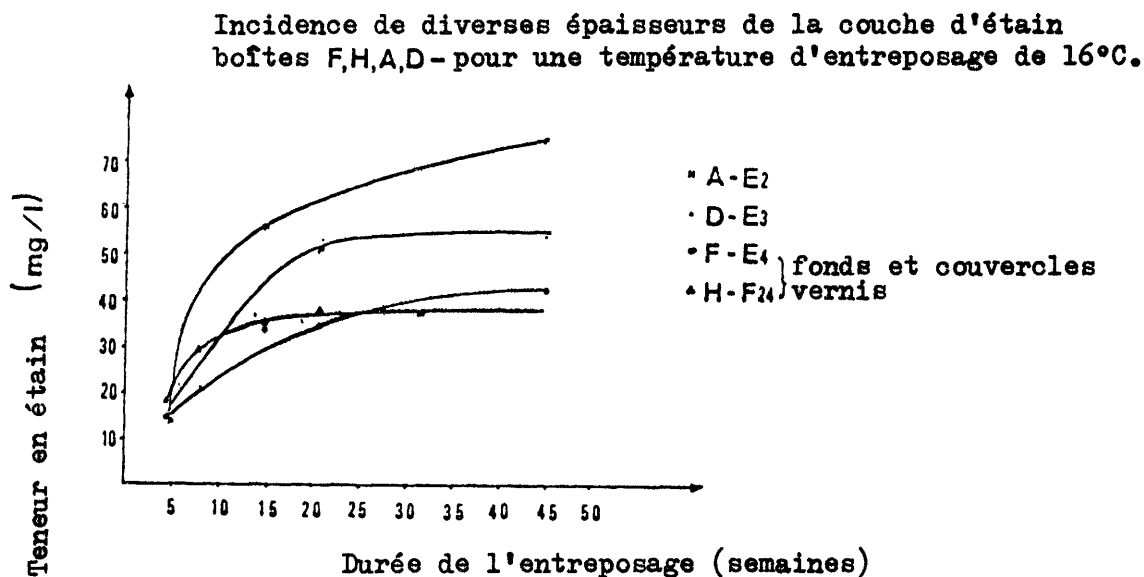


Tableau 5 : Absorption de l'étain en fonction de l'épaisseur de la
couche d'étain des boîtes pour une température d'entreposage
de 16° C (selon (3))

HOTCHNER et POOLE (18) recommandent pour le jus d'orange l'épaisseur E3 (couche d'étain 16,8 g par m²). Lors des analyses de BIELIG et TREPTOW (3) les boîtes dont la couche d'étain correspond à E 4 (couche 22,4 g par m²) et à F 24 (couche 24 g par m²) se sont cependant révélés comme étant plus opportunes.

La couche d'étain correspondant à F 24 a donné la teneur en étain la plus faible dans le jus de fruits, soit 35,4 ppm après une durée d'entreposage de 47 semaines à une température de 16° C. En cas de température plus élevée (30°C), la couche d'étain correspondant à F 24 s'est révélée supérieure aux autres. A cette occasion on a constaté une teneur en étain dans le jus de fruits de 67,6 ppm seulement.

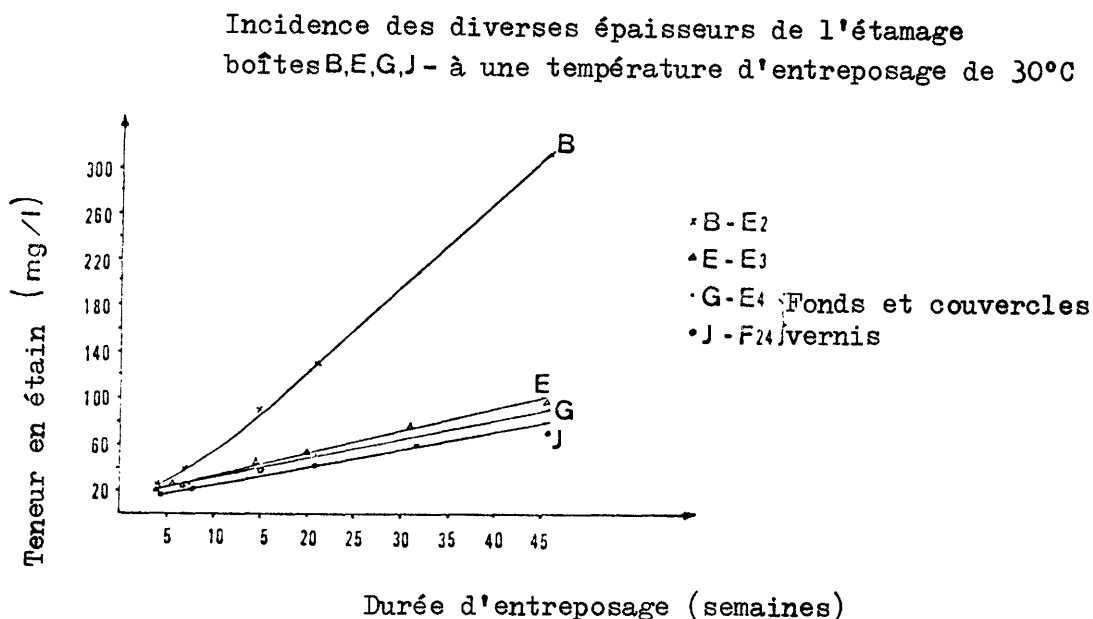


Tableau 6 : Absorption de l'étain en fonction de l'épaisseur de la couche d'étain des boîtes. Température d'entreposage 30°C (selon (3))

Le rapport entre la couche d'étain des boîtes utilisées pour l'analyse et la teneur en étain du produit est linéaire (voir tableau 7)

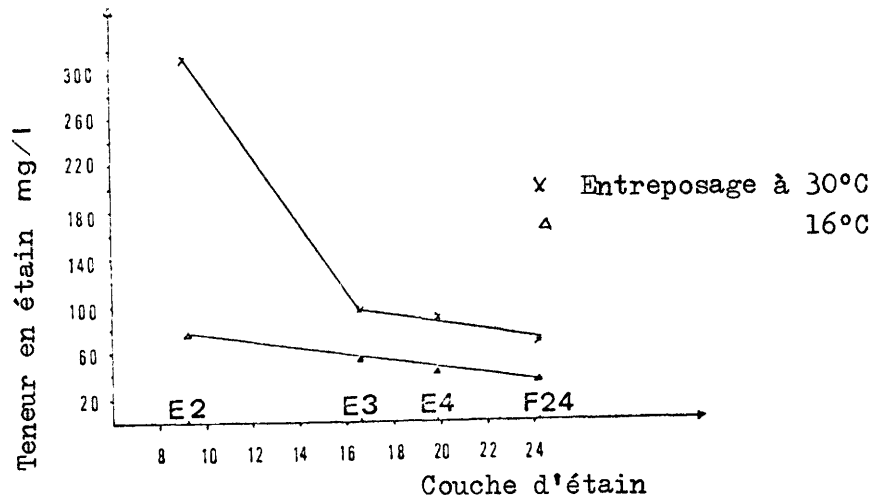


Tableau 7 : Teneur en étain des jus d'orange après 46 semaines d'entreposage à 16°C et à 30°C et épaisseur de la couche d'étain des boîtes utilisées pour l'analyse (selon (3))

Des analyses semblables ont été effectuées par ROYO-IRANZO et al. (27) avec des jus d'orange en boîtes. Les auteurs recommandent pour le conditionnement du jus d'orange les boîtes correspondant à la couche d'étain E 4.

Présence d'oxygène

Pendant la fabrication et au moment du remplissage le jus peut absorber de l'oxygène qui, soit se dissout dans le jus proprement dit soit forme un bouchon gazeux dans le haut de la bouteille ou de la boîte. Cet oxygène est indésirable étant donné qu'il entraîne des altérations du jus en l'oxydant (arôme, saveur). Lors du remplissage des boîtes, l'absorption de l'étain par le produit est accrue.

Sur le plan technique il est possible d'éliminer dans une large mesure l'oxygène avant le remplissage en faisant le vide d'air.

L'incidence de la teneur en oxygène qui s'accumule dans le haut de la boîte est illustrée dans le schéma ci-dessous :

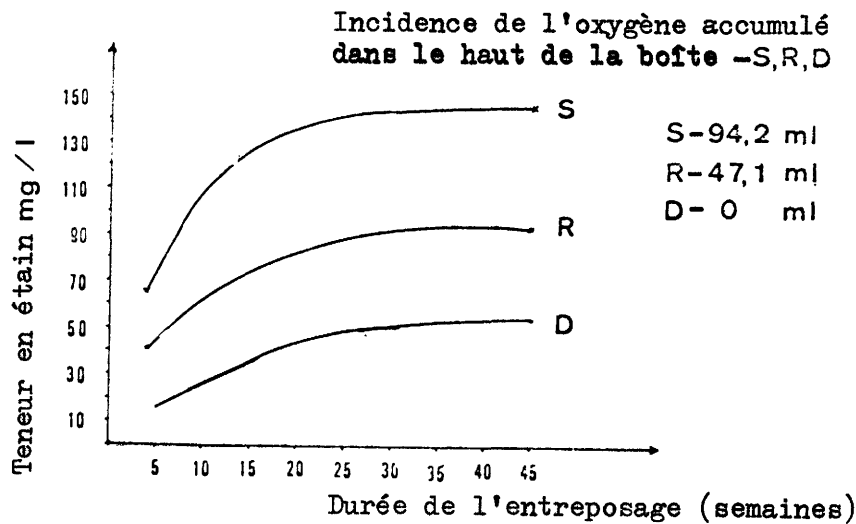


Tableau 8 : Incidence de l'oxygène accumulé dans le haut de la boîte sur l'absorption de l'étain par le jus d'orange dans des boîtes en fer blanc simple à une température d'entreposage de 16°C (selon (3))

Comme on pouvait s'y attendre, la boîte où l'accumulation d'oxygène est la plus forte (94,2 ml) a la teneur la plus élevée en étain (164 ppm après 45 semaines d'entreposage). On remarque cependant également une absorption d'étain dans les boîtes sans bouchon d'oxygène. Le jus de ces boîtes a une concentration d'étain de 54 ppm à l'issue de l'expérience.

ROYO-IRANZO et al. (27) n'ont constaté, au cours de leurs expériences d'entreposage de jus d'orange, qu'une faible augmentation de la teneur en étain en fonction de l'accroissement du bouchon d'oxygène (voir diagramme 9).

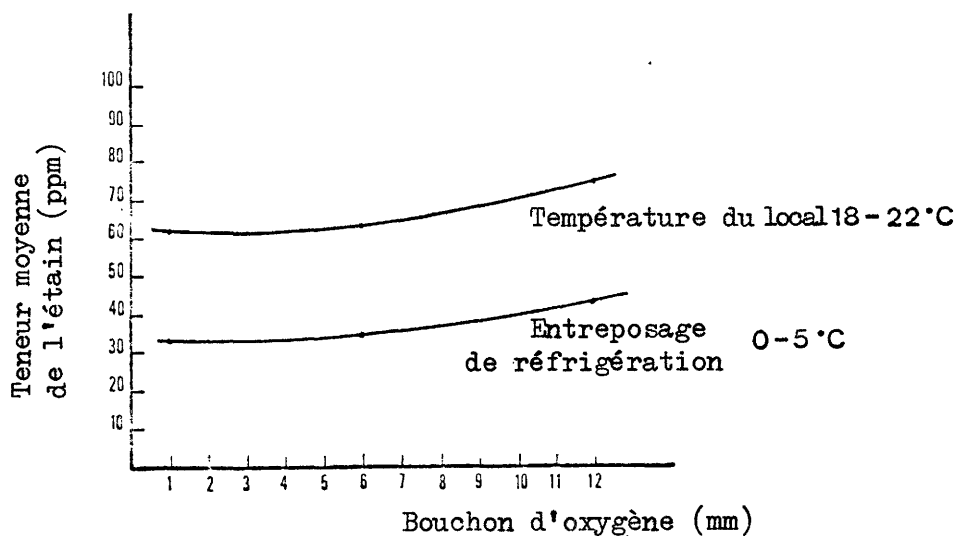


Tableau 9 : Incidence du bouchon d'oxygène sur la teneur en étain du jus d'orange (27)

Teneur en nitrate

La teneur en nitrate du produit ou de l'eau pour la reconstitution de jus concentré (13) (17) est un des facteurs décisifs de l'absorption de l'étain de la boîte en fer blanc.

En présence de nitrates, la teneur en étain du produit peut augmenter dans une proportion telle que l'absorption peut entraîner l'apparition de symptômes d'intoxication. HORIO et al. (17) relatent une intoxication par l'étain à la suite de l'absorption d'un jus de fruit fabriqué avec de l'eau contenant 31 à 110 mg de NO_3/l .

Des analyses systématiques de solutions modèles ont été effectuées par FARROW et al. (12) et de jus d'orange par BIELIG et TREPTOW (3).

Le diagramme ci-dessous illustre l'incidence de la teneur en nitrate :

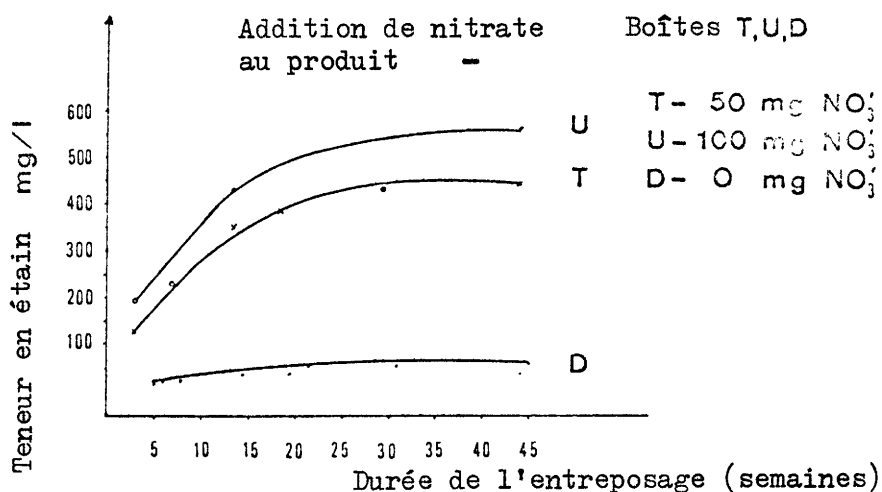


Tableau 10 : Teneur en étain du jus d'orange dans des boîtes en fer blanc simples en fonction de l'addition de diverses quantités de nitrate. Température d'entreposage 16°C (selon (3))

Après une durée d'entreposage de 45 semaines, à l'issue de la période d'observation, les jus contenant du nitrate avaient des teneurs de l'ordre de 559 ppm Sn (100 mg NO_3 /l) et 443 ppm Sn (50 mg NO_3 /l) et ne pouvaient plus, de ce fait, être commercialisés en Allemagne. Le jus témoin, ne contenant pas de nitrate, avait une teneur de 54 ppm Sn.

En Allemagne il est courant de fabriquer des jus d'orange prêts à la consommation en reconstituant des concentrés de jus d'orange à partir d'un extrait de 11,5°Brix. A cet effet, la teneur en nitrate de l'eau utilisée revêt une grande importance non seulement pour la définition de l'analyse mais également du point de vue de la corrosion des boîtes.

En vue de reconstituer un concentré de jus d'orange, il ne faudrait donc utiliser que de l'eau ayant une teneur inférieure à 1 ppm en NO_3 (14). En pratique on utilise de l'eau déminéralisée.

La teneur en nitrate de jus d'oranges fraîches pressées se situe entre 0,2 (2) et 2,8 (34) ppm de N_2O_5 .

Teneur en SO_2 du produit

SAGUY et al. (28) ont analysé l'incidence de la concentration de SO_2 dans les pamplemousses sur la concentration en étain du jus en conserve.

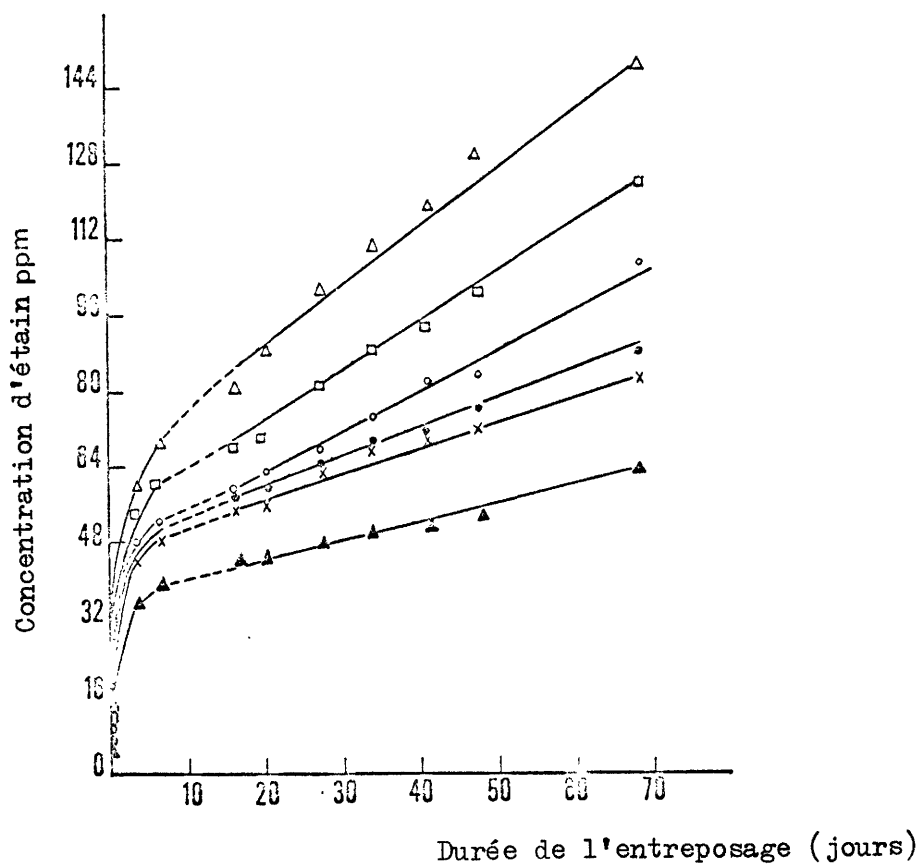


Tableau 11 : Teneur en étain du pamplemousse en fonction de la durée de l'entreposage de la concentration en SO₂

Concentration de SO₂

- | | |
|-----------|-----------|
| Δ 5 ppm ; | ◻ 4 ppm ; |
| ○ 3 ppm ; | • 2 ppm ; |
| × 1 ppm ; | ▲ 0 ppm ; |

La représentation graphique permet de constater qu'à la fin de l'expérience, la concentration en étain du jus non soufré n'est plus que un tiers (600 ppm) de celle du jus ayant une teneur en SO₂ (148 ppm de SN).

Type de boîtes (simple - vernie)

L'utilisation de boîtes vernies ou simples est une question de qualité et de coût. Le graphique ci-dessous illustre les différences de ces deux types de boîtes du point de vue de la concentration en étain dans le jus d'orange.

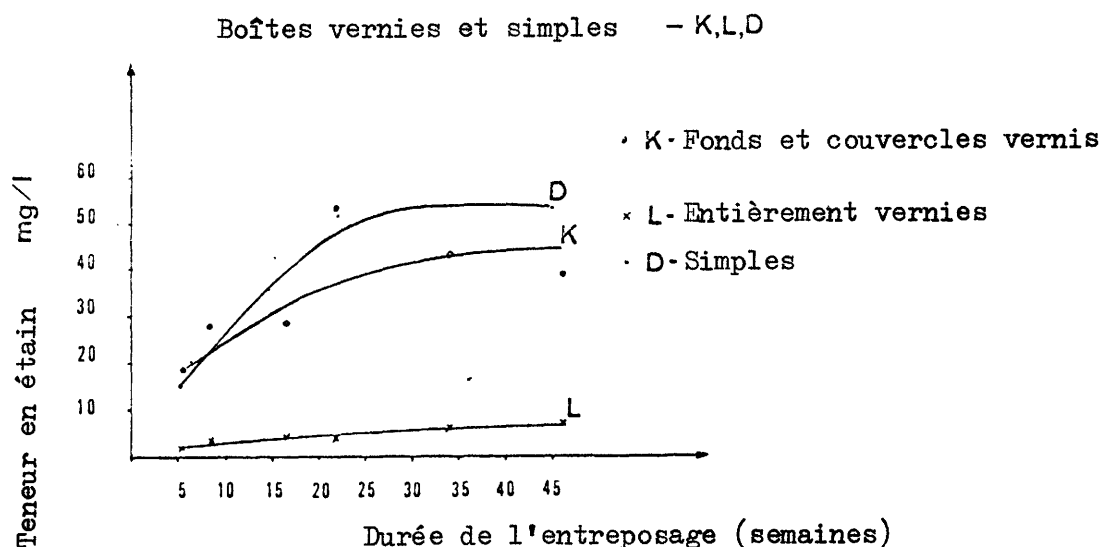


Tableau 12 : Absorption de l'étain par le jus d'orange dans des boîtes vernies et simples. Température de l'entreposage 16°C (selon (3)).

On constate que les boîtes entièrement vernies ont la teneur la plus faible en étain (7 ppm Sn après 45 semaines d'entreposage). Cette teneur est sensiblement inférieure à celle des autres boîtes (simples - 54 ppm Sn et 37 ppm Sn pour la boîte dont le fond et le couvercle sont vernis).

3530 Réduction de la teneur en étain

A cet égard, on distingue une fois de plus une réduction "active" et "passive" de la teneur en étain.

Si l'on fait abstraction de la clarification et du filtrage, il n'existe jusqu'à présent que peu de descriptions des possibilités de réduction active pour le jus de fruit dans les ouvrages consacrés à ce sujet. La clarification qui ne peut être appliquée qu'aux jus clairs ne permet pas une réduction importante.

Il n'a pas été possible de trouver de renseignements dans les ouvrages consultés sur la réduction de la teneur en étain des jus troubles et contenant la chair du fruit.

En ce qui concerne la réduction "passive" les possibilités sont les suivantes :

- 1) Application de mesures appropriées au moment de la culture de la matière première (incidence exercée sur la teneur en nitrate au moyen d'un épandage d'engrais azotés)
- 2) Utilisation d'eau pauvre en nitrate lors de la reconstitution des concentrés de jus de fruit ;
- 3) Utilisation de matériaux d'emballage de remplacement (verre, matières synthétiques, boîtes exemptes d'étain, matériaux composites tels que le cellométal-PE etc...)
- 4) Contrôle des facteurs de corrosion :
Nature du matériel utilisé pour la fabrication de la boîte (côté intérieur endommagé)
Vernissage
Revêtement d'étain
pH du produit.

Conditions d'entreposage (température et durée)

Azote disponible (entre le produit et le couvercle ou dans le produit)

Teneur en nitrate du produit

Teneur en dioxyde de soufre du produit

5. Application contrôlée du procédé technologique de telle façon que ne parviennent que peu de substances accélérant la corrosion.

Les tableaux de diagrammes qui précèdent permettent de constater que la teneur en étain des jus de fruit conservés en boîtes ne dépasse pas la teneur maximale de 250 ppm de Sn sanctionnée légalement, lorsque les mesures technologiques sont respectées.

A cet égard, il a été tenu compte de facteurs tels que la nature de la matière première, la technologie appliquée, l'emballage et des conditions d'entreposage.

Les produits choisis sont ceux que l'on trouve sur le marché en Allemagne (jus d'orange, jus de pamplemousse et jus de tomates). Le jus de pomme et le jus de raisin ne sont pas vendus en boîte en Allemagne.

SAGUY, MANNHEIM et PASSY (28) sont les seuls à donner dans leur publication quelques indications sur la possibilité d'établir les calculs prévisionnels relatifs à la diminution de l'étain pendant une période déterminée.

Outre l'incidence exercée par l'emballage sur la teneur en étain, les mesures technologiques appliquées au moment de la fabrication du jus peuvent dans certains cas revêtir de l'importance en ce qui concerne la teneur en étain du produit fini.

La fabrication de pulpes de tomates en constitue un exemple.

A cet égard, les différences de températures notamment jouent un rôle important comme le montrent les diagrammes suivants (14).

Tableau 13

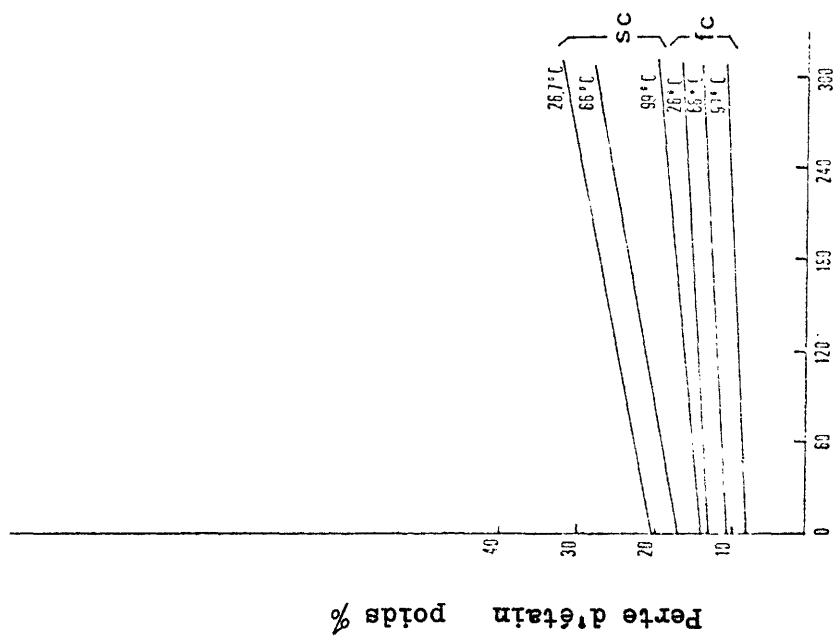


Tableau 14

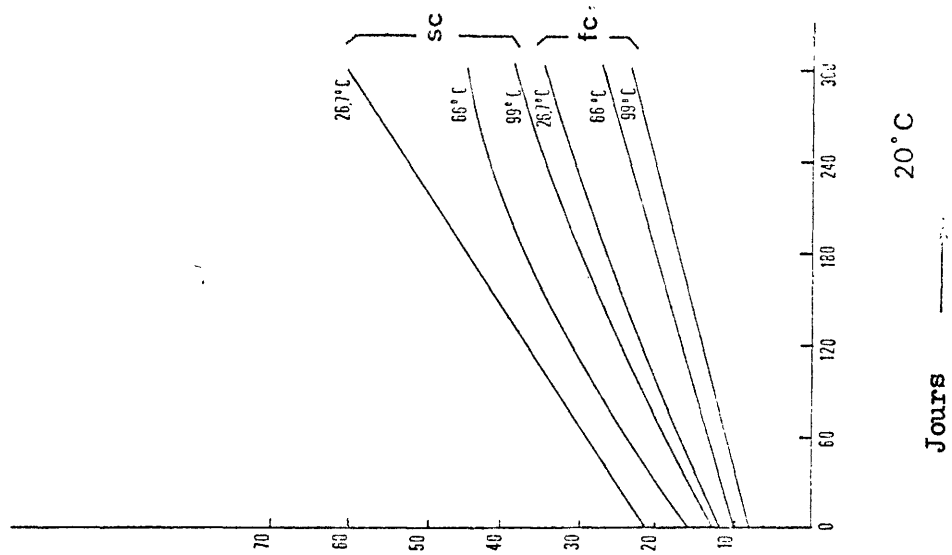
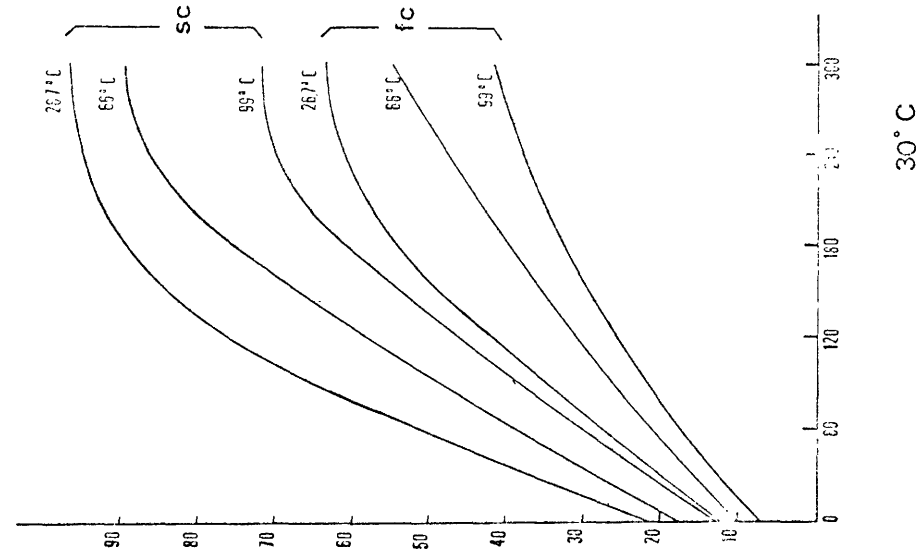


Tableau 15



Température d'entreposage: 0° C
Durée d'entreposage :
sc = réfrigération lente
fc = réfrigération rapide

Le procédé de réfrigération appliqué est un nouveau facteur d'absorption de l'étain.

Ces facteurs technologiques (cold-break/hot-break)
et réfrigération lente/rapide

ont été examinés à trois températures données d'entreposage. La perte d'étain la plus faible, c'est-à-dire l'absorption la plus basse par la pulpe de tomate a pu être enregistrée pour les boîtes fabriquées selon le procédé

1. hot-break
2. réfrigération rapide
3. entreposage à 0°C

En cas d'entreposage à une température normale (20°C) les mêmes boîtes ont indiqué une perte d'étain de 23% tandis que la perte n'est que de 10% dans les conditions de fabrication optimales indiquées.

L'incidence exercée par l'azote a déjà été illustrée dans les tableaux 8 et 9. Il faut néanmoins les reproduire une fois de plus étant donné qu'ils permettent de mesurer les conséquences des substances contenues dans le produit.

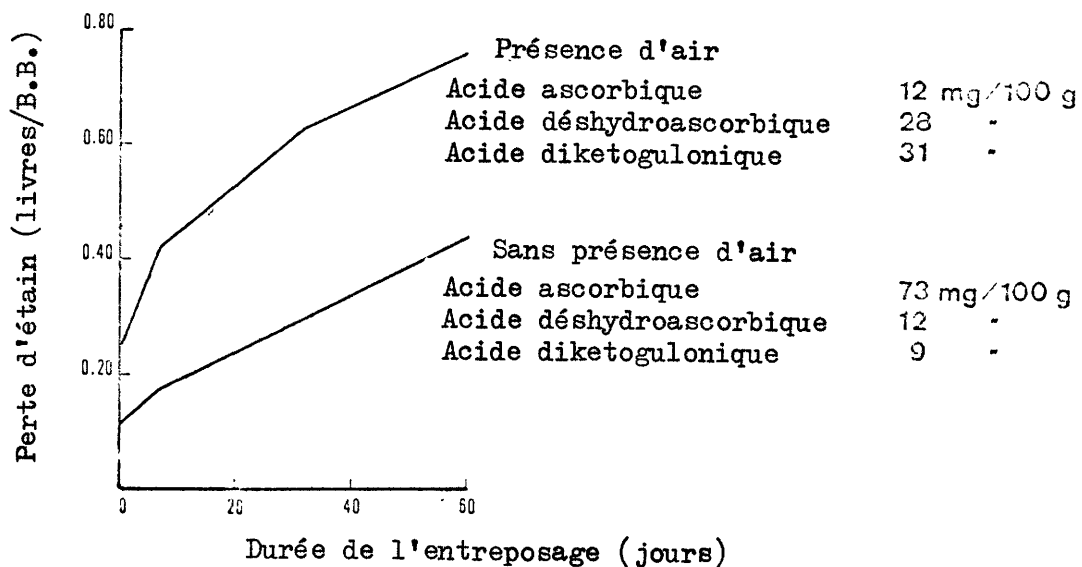


Tableau 16 : Incidence de l'aération sur la diminution de l'étain (selon 15)).

Le jus de tomate non aéré n'accuse que 50% de perte d'étain par rapport aux jus aérés.

3540 Méthodes permettant de déterminer la teneur en étain

Les méthodes permettant de déterminer la teneur en étain --en particulier dans les fruits et légumes-- ainsi que dans les produits résultant de leur transformation sont la gravimétrie, le volumétrie (tels que par exemple la méthode iodométrique), le polarographie et l'absorption atomique (spectrophotométrie et spectrophotométrie de l'absorption atomique) :

tableau des méthodes de détermination

Gravimétrie (29)

Volumétrie (4), (19), (22)

Iodométrie (22)

Complexométrie (37)

Polarographie (7), (13), (16), (32)

Oscillopolarographie (24)

Mesure de l'absorption

Spectrophotométrie (22), (33)

Méthode au violet de pyrocatechol (22)

Méthode à la galléine (39)

Méthode au dithiol (5), (8), (25), (29)

Méthode à la quercétine (9), (11), (22), (33)

Méthode au phénylfluorone (25), (29), (32)

Spectrophotométrie de l'absorption atomique (6), (9), (31), (36)

1. Anon.
Bundesgesundheitsblatt 8. April 1966, 95
2. BENK, E., CUTKA, J. und BERGMANN, R.
Über den Nitratgehalt natürlicher Orangensäfte und solcher des Handels
Riechstoffe, Aromen, Körperpflegemittel 21, 324 - 328 (1971)
3. BIELIG, H.J. und TREPTOW, H.
Untersuchungen zur Zinnaufnahme von Orangensaft in Dosen
Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 2, 129 - 136 (1973)
4. BLUMENTHAL, A. und GLÄTTLI, J.
Zum Zinngehalt verschiedener Gemüsekonserven
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 59, 149 - 155 (1968)
5. BOARD, P.W. und ELBOURNE, R.G.P.
New methods for determining tin and iron
Food Preserv. Quart. 24, 53 - 56 (1964)
6. CAMERON, A.G. und BRITTAIN, J.E.
The measurement of tin in canned beans by atomic absorption spectrophotometry
J. Food Technol. 6, 187 - 192 (1971)
7. CONDLIFFE, W.F. und SKRIMSHIRE, A.J.H.
The polarographic determination of copper, lead, tin and zinc in foodstuffs
J. polarograph. Soc. 7, 10 - 14 (1961)
8. DICKINSON, D. und HOLT, R.
The determination of tin in canned foods
Analyst 79, 104 - 106 (1954)
9. ENGBERG, A.
A comparison of a spectrophotometric (quercetin) method and an atomic absorption method for determination of tin in food
Analyst 98, 137 - 145 (1973)
10. ESCHNAUER, H.
Spurenelemente in Wein und anderen Getränken
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1973

11. EYRICH, W.
Über die Bestimmung von Zinn in Dosenkonserven
von Obst und Gemüse
Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 68, 280 - 282 (1972)
12. FARROW, R.P., LAO, N.T. und KIM, E.S.
The nitrate detinning reaction in model systems
J. Food Sci. 35, 818 - 822 (1970)
13. FARROW, R.P., JOHNSON, J.H., GOULD W.A.
und CHARBONNEAU, J.E.
Detinning in canned tomatoes caused by accumulation
of nitrate in the fruit
J. Food Sci. 36, 341 - 345 (1971)
14. HERBERT, D.
Effect of nitrates in fruit products and beverages on
can corrosion
Internat. Fruchtsaft-Union, Ber. d. Wiss.-techn.
Kommission 10, 97 - 114 (1970)
15. HERNANDEZ, H.H.
Factors affecting the corrosiveness of concentrated
tomato products
Food Technol. 15, (12), 543 - 548 (1961)
16. HOFF, J.E. und WILCOX, G.E.
Accumulation of nitrate in tomato fruit and its effect
on detinning
J. Amer. Soc. hort. Sci. 95, 92 - 94 (1970)
17. HORIO, T., IWAMOTO, Y. und SHIGA, T.
Corrosion des boîtes par le nitrate contenu dans une
boisson à l'orange au Japon
Rev. Conserve 24, 145 - 151 (1968)
18. HOTCHNER, S.J. und POOLE, C.J.
Neueste Ergebnisse zu den Problemen der Dosen-
korrosion
Verpackungsrundschau 20, Techn. - wiss. Beilage 9 - 16
(1969)
19. KEFFORD, J.F.
Dissolved metals. Tin and iron.
Food Preserv. Quart. 18, 15 - 19 (1958)

20. KRUG, K.
Die moderne, praktische Eiweißstabilisation weißer
Traubensäfte in Verbindung mit der Klärung
Flüssiges Obst 34 370 - 376 (1967)
21. KRUG, K.
Eiweißausscheidung im Traubensaft und ihre Verhütung
Flüssiges Obst 35, 536 - 544 (1968)
22. LANGE, H.
Untersuchungsmethoden in der Konservenindustrie
Verlag Paul Parey Berlin, Hamburg 1972
23. LUH, B.S., CHICHESTER, C.O., CO, H. und
LEONARD, S.J.
Factors influencing storage stability of canned tomato
paste
Food Technol. 18 (4), 561 - 564 (1964)
24. MALTUS, Z.
Eine neue Methode zur Zinnbestimmung in Lebensmitteln
mit Hilfe der oszillographischen Polarographie
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschung. 106, 257 - 262
(1957)
25. OELSCHLÄGER, W.
Spektralphotometrische Bestimmung sehr geringer Mengen
Zinn in biologischen und anderen Materialien
Z. anal. Chem. 174, 214 - 254 (1960)
26. PFEILSTICKER, K.
Zum Zinngehalt von Lebensmitteln
Mittbl. GdCh-Fachgr. Lebensmittel- u. gerichtl. Chemie
24, 181 - 183 (1970)
27. ROYO-IRANZO, J., CATALA, R. und PRIMO, E.
Tin content in canned orange juice
Internat. Fruchtsaft-Union, Ber. d. Wiss.techn.
Kommission 10, 77 - 96 (1970)
28. SAGUY, I., MANNHEIM, Ch. und PASSY, N.
The role of sulphur dioxide and nitrate on detinning of
canned grapefruit juice
J. Food Technol. 8, 147 - 155 (1973)
29. SANDELL, E.B.
Colorimetric determination of traces of metals
Interscience Publishers New York 1965

30. STANTON, R.E.
Spectrophotometric determination of tin in black-
currant pulp with gallein
Food Technol. Austral. 22, 236 - 237 (1970)
31. SZARSKI, P.
The determination of trace elements by atomic absorption
Food Technol. Austral. 23, 216 - 218 (1971)
32. THOMPSON, M.H. und MC CLELLAN, G.
The determination of microgram quantities of tin in foods
J. Assoc. Off. agric. Chem. 45, 979 - 982 (1962)
33. VAN DER MERWE, H.B. und KNOCK, G.G.
In-can shelf-life of tomato paste as affected by tomato
variety and maturity
J. Food Technol. 3, 249 - 262 (1968)
34. WALLRAUCH, S.
Über den natürlichen Nitratgehalt von Orangensäften
und seine Bedeutung für die Beurteilung
Flüssiges Obst 38, 271 - 272 (1971)
35. WINKLER, G.
Internationale Normen für Fruchtsäfte
Stand der Arbeiten nach der 6. Sitzung der gemischten
Expertengruppe ECE/Codex Alimentarius für die Nor-
mung von Fruchtsäften vom 4. - 14. Mai 1969 in Genf
36. WÖDICH, H. und PFANNHAUSER, W.
Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung von Zinn in
Konserven
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 151, 114 - 120
(1973)
37. ZOHRM, H.
Neue Bestimmungsmethode für Zinn und Eisen in
Gemüsekonserven und Obstsaft
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 149, 30 - 33 (1972)

4000 Tableau des valeurs recueillies dans les ouvrages consacrés à l'arsenic, au plomb, au cadmium et à l'étain

Fabricant	Variétés	Valeurs individuelles <i>µg</i> Pb/l	Boissons
N° 1	Poires	11	11
	Quetsches	20	20
	Cassis	59	—
	Cassis	55	55
	Groseilles noires	53	47
	Abricots	59	53
	Raisins blancs	119	116
	Raisins bleus	109	113
	Cerises aigres	29	29
N° 2	Pamplemousses	20	23
	Pommes	43	29
	Groseilles noires	80	71
	Raisins bleus	143	148
N° 3	Macédoine de fruits ^a	19	22
	Argousiers et oranges	19	17
	Macédoine de fruits ^b	140	146
	Macédoine de fruits ^b	141	137
	Groseilles noires	60	60
	Cerises douces	58	59
	Raisins bleus	106	107
	Fruits des tropiques	50	53
N° 4	Cerises	35	39
	Pamplemousses	11	11
	Oranges	17	17
	Abricots	47	47
	Pêches	51	45
N° 5	Pommes	37	37
	Raisins blancs	224	81
	Raisins blancs	218	215
	Raisins blancs	158	—
	Mélange de cassis et groseilles noires	24	61
	(groseilles noires/cassis=1/2)		

a : airelles et autres baies semblables, sorbiers, prunelles, mûres sauvages, framboises

b : Grappes de raisins, pommes, mûres sauvages, gnaxes, oranges, autres fruits, miel d'abeilles

c : Teneur en plomb inférieure à la limite pouvant être décelée.

Fabricant	Variétés	Valeurs individuelles µg Pb/l	Boissons
	(groseilles noires/cassis : 1/2)	65	83
	(groseilles noires/cassis : 1/2)	104	104
	Groseilles noires	64	33
	Groseilles noires	59	65
N° 6	Pommes	40	40
	Raisins blancs	96	94
	Raisins bleus	154	154
	Cerises aigres	71	74
N° 7	Oranges (E)	21	21
	Citrons (E)	38	47
	Limonades (E)	4	4c
	Eau minérale	4	4
N° 8	Oranges	68	93
	Fruits des tropiques	50	53
	Oranges	34	—
	Oranges	30	32
N° 10	Oranges	34	—
	Oranges	27	32
N° 11	Limonades (E)	4	—
	Limonades (E)	4	4
	Eaux minérales	4	4
N° 12	Limonades	23	23
	Eaux minérales	4	4
N° 13	Sprite (E)	15	20
N° 14	Poires et citrons	44	44
N° 15	Eaux minérales	4	4
N° 16	Eaux minérales	4	4
N° 17	Pommes	47	31
	Pommes	29	39
	Pommes	34	36
	Pommes	27	31

Tableau 1 : Teneurs en plomb des jus de fruits, boissons rafraîchissantes et eaux minérales - classées selon les producteurs (E= Boissons rafraîchissantes) (selon (4))

Variétés de jus de fruits	$\mu\text{g Pb/l}$ de jus de fruits		Nombre d'échantillons
	Valeur moyenne	Valeur limite	
Groseilles noires	59	33 - 80	10
Abricots	52	47 - 59	4
Raisins blancs	147	81 - 224	9
Raisins bleus	129	100 - 154	8
Cerises (aigres et douces)	49	29 - 74	8
Pamplemousses	16	11 - 23	4
Pommes	36	27 - 47	14
Oranges	38	17 - 93	10

Tableau 2 : Valeur moyenne et valeur limite de la teneur en plomb des jus de fruits
(sans les boissons rafraichissantes) de divers producteurs (selon (4))

N°	ppm Pb	ppm Cd
1	0,04	0,014
2	0,05	
3	0,03	
4	0,03	0,003
5	0,03	0,004
6	0,03	0,005
7	0,03	0,004
8	0,03	0,002
9	0,02	0,001
10	0,02	0,006
11	0,02	
12	0,02	0,006
13	0,02	
14	0,03	0,002
Concentré dilué à 45° Oechsle		
15	0,03	0,002
16	0,04	0,003
Teneur moyenne	0,029	0,0043

Tableau 3 : Teneur en plomb et en cadmium du jus de pommes (selon (11))

N°	ppm Pb	ppm Cd
1	0,05	0,0015
2	0,03	0,002
3	0,04	0,002
4	0,02	0,0010
5	0,03	0,0015
6	0,03	0,003
7	0,05	0,003
8	0,005	0,002
9	0,01	0,008
10	0,03	0,001
Teneur moyenne	0,029	0,0026

Tableau 4 : Teneur en plomb et en cadmium de moûts non fermentés de cerises (selon (11))

En bouteilles en verre			En boîtes en fer blanc		
N°	ppm Pb	ppm Cd	N°.	ppm Pb	ppm Cd
1	0,005	0,003	8	0,13	0,001
2	0,05	0,001	9	0,17	0,001
3	0,04	0,002	10	0,14	0,001
4	0,03	0,002	11	0,06	0,002
5	0,05	0,002	12	0,04	0,004
6	0,04	0,002	13	0,09	0,004
7	0,13	0,005	14	0,12	0,001
teneur moyenne	0,049	0,0024		0,107	0,002

Tableau 5 : Teneur en plomb et en cadmium du jus d'orange (selon (11))

Teneur en plomb en ppm				
Oechsle	Nombre d'échantillons	Teneur minimale	Teneur moyenne	Teneur maximale
jusqu'à 80°	48	0,01	0,036	0,10
81 - 100	11	0,01	0,03	0,06
101 - 177	8	0,02	0,064	0,12
Total	67	0,01	0,038	0,12
Teneur en cadmium en ppm				
Oechsle	Nombre d'échantillons	Teneur minimale	Teneur moyenne	Teneur maximale
jusqu'à 80°	48	0,001	0,0039	0,049 ^{x)}
81 - 100	11	0,001	0,0042	0,010
101 - 177	8	0,002	0,0035	0,005
Total	67	0,001	0,003	0,049

x) contaminé lors de la fabrication et/ou de l'entreposage en fûts.

Tableau 6 : Teneur en plomb et en cadmium des moûts de raisins et des vins provenant des vignobles de Franconie (Campagne 1972 - 1973) (selon (11))

N°	Art	ppm Pb	ppm Cd
1	blanc	0,10	0,003
2	blanc	0,12	0,002
3	blanc	0,07	0,003
4	rouge	0,09	0,003
5	rouge	0,09	0,003
6	rouge	0,10	0,007
7	rouge	0,11	0,004
8	rouge	0,07	0,005
Teneur moyenne		0,094	0,0036

Tableau 7 : Teneur en plomb et en cadmium du jus de raisins (selon (11))

N°	ppm Pb	N°	ppm Pb
1. Jus d'oranges			
1.	0,070	11	0,032
2	0,068	12	0,043
3	0,023	13	0,028
4	0,031	14	0,018
5	0,026	15	0,020
6	0,095	16	0,020
7	0,045	17	0,077
8	0,030	18	0,082
9	0,036	19 Jus d'oranges	0,36
10	0,014	20 de régime	0,28
2. Jus de pommes clair		3. Jus de pommes trouble	
21	0,090	25	0,022
22	0,075	26	0,055
23	0,033	27	0,015
24	0,070	28	0,017
Valeur moyenne :			
Jus d'orange :		0,073 ppm Pb	
Jus de pommes clair		0,039 ppm Pb	
Jus de pommes trouble		0,027 ppm Pb	

Tableau 8 : Teneur en plomb des jus de fruits analysés (selon (3))

Produit	Teneur en plomb en ppm	Teneur en cadmium en ppm
Jus de raisins	0,08	
Jus de prunes	0,08	
Punch Hawaïen	0,08	0,01
Jus d'ananas	0,08	
Jus de pommes	0,08	
Jus d'oranges	0,08	
Jus de pamplemousses	0,08	
Jus de limettes	0,30	
Jus de tangerines	0,08	
Jus de citrons	0,57	

Tableau 9 : Teneur en plomb et en cadmium des jus de fruits selon MERANGER (9)

Produit	Cd ppm	Pb ppm	Eloignement (mètres)
Feuilles de mûres sèches	14 - 17	47 - 150	400 - 500 0
-après 2 jours de pluie	3,3 - 4,9	41 - 70	1200 - 1500 0
Légumes verts	3,2 - 61	0,4 - 370	
Fruits	0,03- 8,6	0,4 - 11	500 - 1200 0
Légumes racines	1,4 - 17	0,02- 63	
Blé, orge	0,9 - 6,8	0,7 - 4,2	
Farine	1,7 - 3,5	10 - 14	
Annaka City, Préfecture de Gunma			
provenant de la Préfecture d'Okayama (non sali)			
2 Céréales	0,06	0,02	
18 Légumes	- 1,3	- 3,4	
Sol et Limon 0 - 11	31 - 44	250 - 510	
39- 61 cm	0,3 - 0,4	10 - 15	900 0
Farine de blé	5,2 - 7,1	11 - 15	200 - 300 S
	0,23-0,55	0,8-1,2	1250 S
Couche de terre superficielle	23 - 88	310-2100	150 - 250 S

Tableau 10 : Incidence de la pollution de l'air et de l'eau sur les teneurs en plomb et en cadmium des produits agricoles selon (KOBAYASHI) et al. (7)

Produit	Pays	Teneur en plomb ppm	Moyenne	Observations
Jus de pommes		0,015		
Jus de raisins	Suisse	0,1 - 1,2		pas d'aspersion
Jus de raisins		0,15 - 0,3		aspersion (?)
Jus de raisins	Suisse et autres	0,1 - 1,22	0,57	
Jus de raisins	Suisse et autres	0		fabriqué en laboratoire
Jus de pommes		0 - 0,3	0,06	
Moût de raisins	Suisse et autres	1,2 - 2,6		aspersion
Moût de raisins 1928	Allemagne (Wurtemberg)	1,2 - 2,5	1,35	aspersion
Moût de raisin	Allemagne (Wurtemberg)	0,1		
Moût de raisin	URSS	0,14 - 0,15		
Jus de raisin	France	1,6		aspersion
Moût de raisin		0 - 13	2,3	aspersion
Concentré de raisin	USA	0,5		
Moût de raisin 1954	France	0,1 - 13		aspersion
Moût de raisin	France	0,01 - 3,2	0,32	
Moût de raisin	Algérie	0,02 - 0,81	0,17	aspersion
Jus de raisin	Allemagne	0 - 0,15	0,1	
Jus de raisin	pays divers	0 - 0,17	0,06	

Tableau 11 : Tableau des teneurs en plomb des jus de fruits (selon (5))

Teneur ppm Pb	Alsace	Bordelais	Loire	Midi	Poitou I	Poitou II
	Nombre d'échantil- lons 34	10	20	12	15	37
0,05	5			4		
0,10	22			2		6
0,15	3	3			1	10
0,20	2	7	1	1	2	8
0,25			2	2		4
0,30	1		8	1		4
0,35			2			1
0,40	1		1	1		1
0,45	1		3			1
0,50			2		1	
0,55			1		2	
0,60						
0,65						
0,70						
0,75						
0,80						
0,85					1	
0,90						
0,95						
1,0						
1,0					6	

Tableau 12: Teneur en plomb des jus de raisins français (selon (6))

J. Ann. Technol. 3, 189 - 245 (1969)

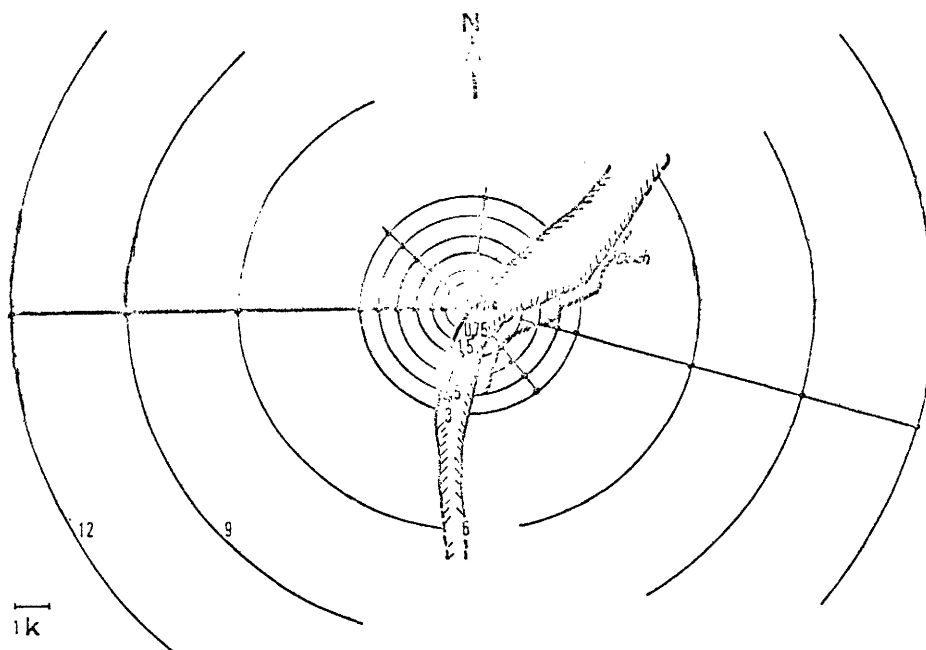


Tableau 1
Système de points de mesure P (selon (10))

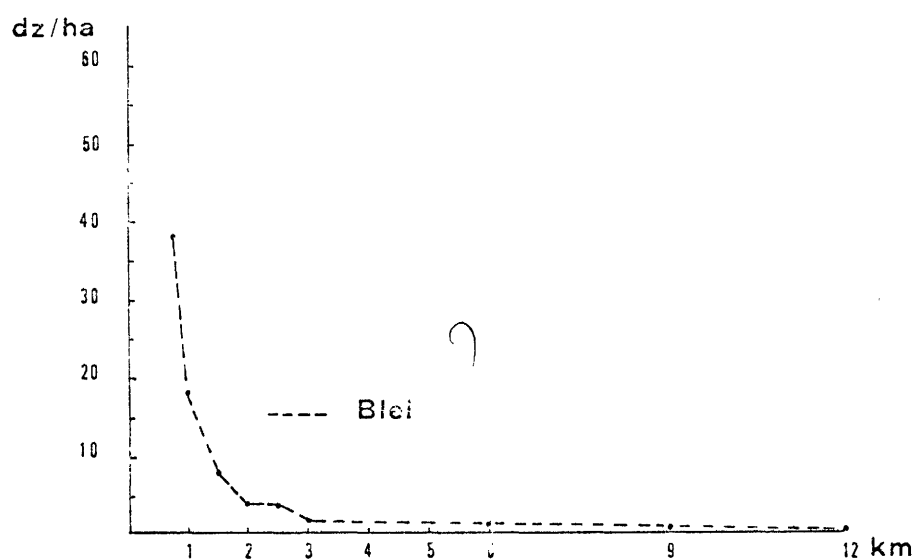


Tableau 2

Quantités de plomb par hectare à une profondeur de 40 cm dans le sol à une distance échelonnée d'un centre industriel dans l'angle de mesure Ouest, Nord-Ouest, Nord, Est, Sud-Ouest dans le tableau 1 (selon (10))

Les zones ci-dessous correspondent aux distances affichées en regard

Zone I a	: jusqu'à 1 km
Zone I	: de 1 à 1,5 km
Zone II	: de 1,5 à 2 km
Zone III	: de 2 à 3 km
Zone IV	: de 3 à 6 km
Zone V	: de 6 à 12 km
Zone VI	: plus de 12 km

Dans la zone III à Ia, située à proximité du centre industriel, les quantités d'immiscions augmentent de

environ 100 dans la zone III à
200 environ dans la zone II
400 environ dans la zone I
900 environ dans la zone Ia

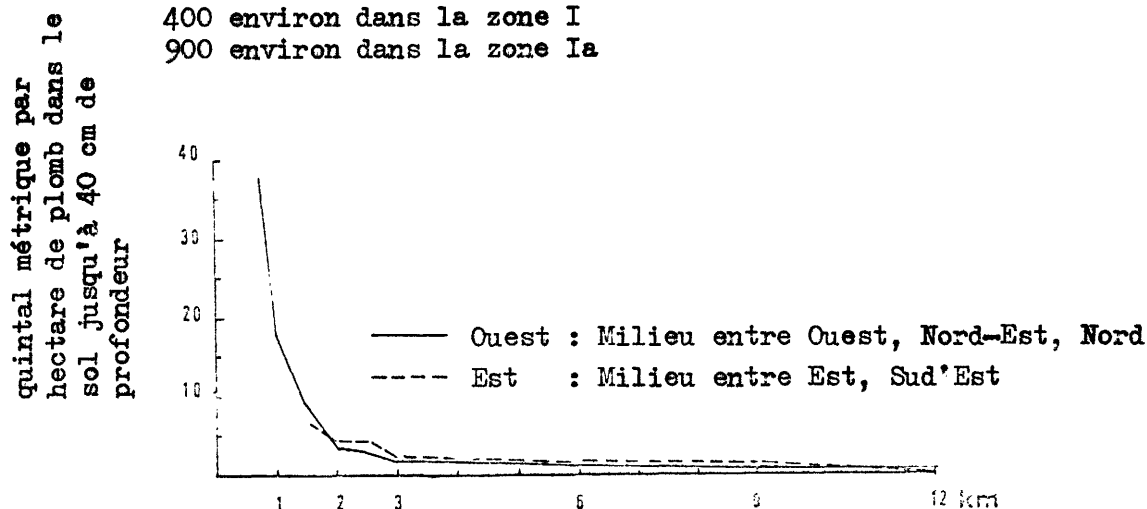


Tableau 3

Quantités de plomb par hectare du côté occidental et oriental du centre industriel (selon(10))

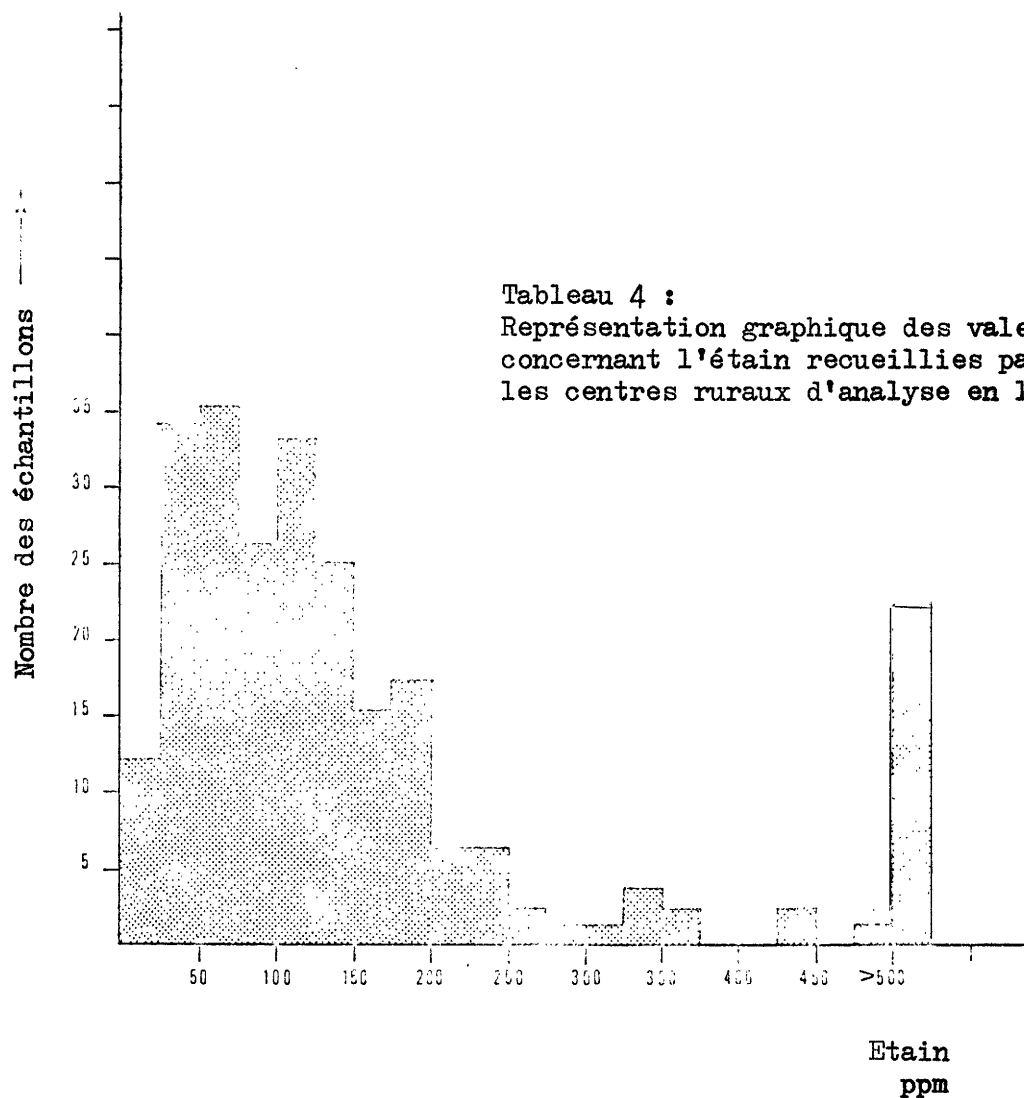
Orientation	Eloignement (km) du centre industriel							
	0,75	1	1,5	2	2,5	3	6	9
Ouest	1200	600	250	95	85	23	20	14
Nord-Ouest	450	160	100	55	30	25		
Nord	400	210	150	60	50	45		
Est			150	60 ^{x)}	75	75	30	25
Sud-Est			110	100	85	20		

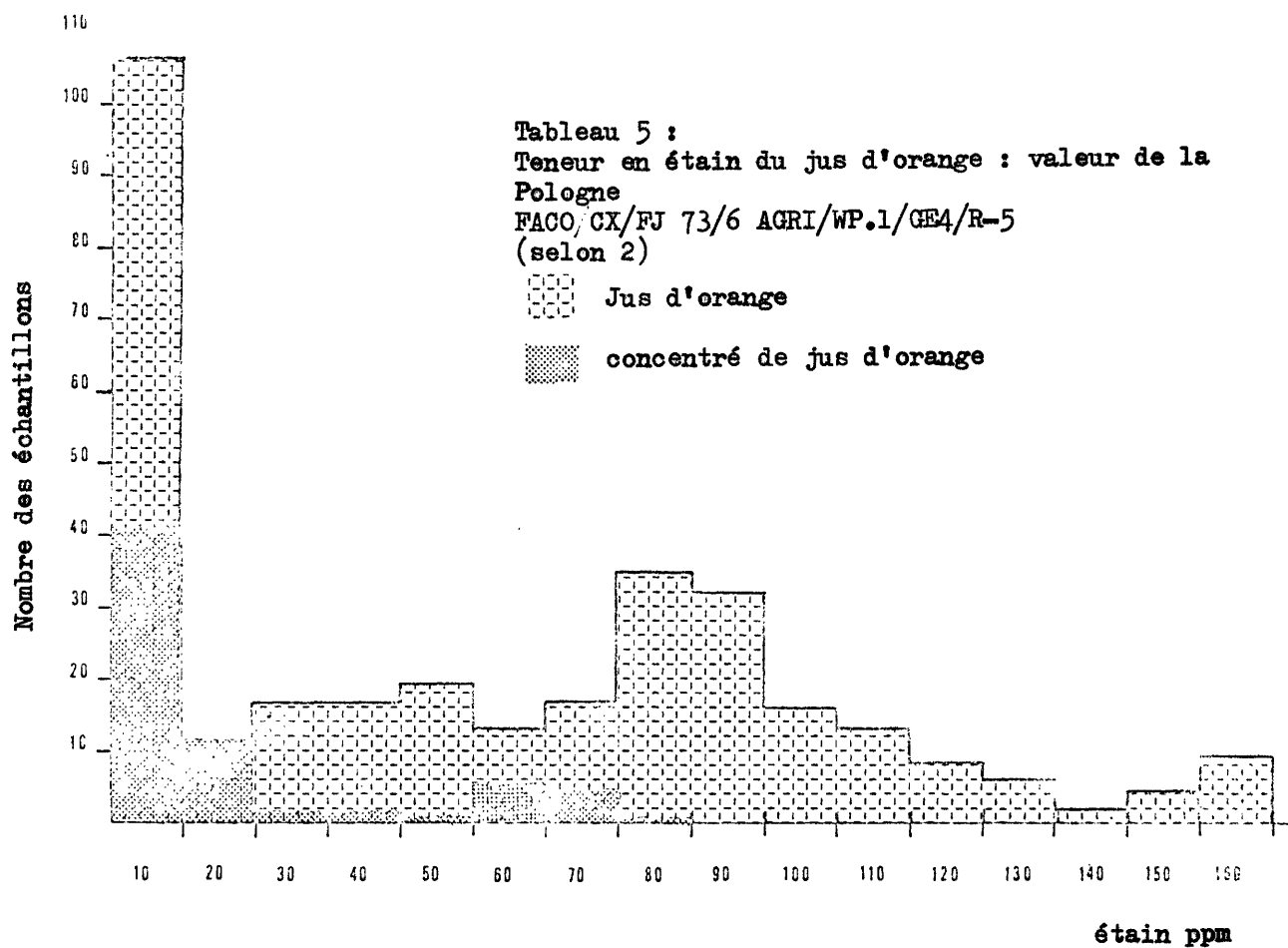
x) A l'abri du vent, 30 mètres à l'Est de la digue, l'immiscion est par conséquent plus faible.

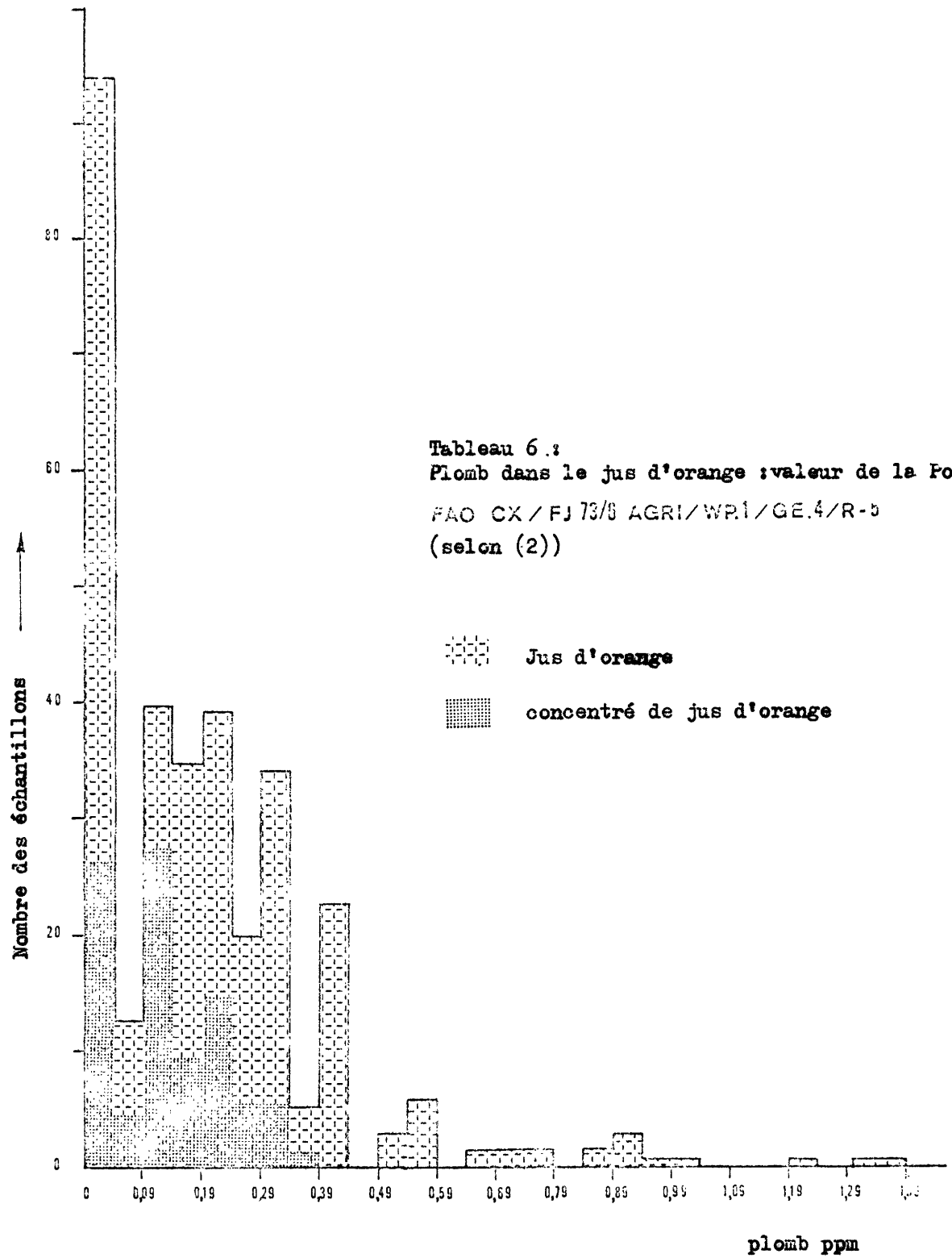
Tableau 13 : Teneur en plomb (mg/kg de sol sec) dans la couche allant jusqu'à 40 cm (Septembre 1969, Système de point de mesure P, Tableau 1) (selon (10))

Profondeur dans le sol	Orientation et éloignement (km) du centre industriel										
	SE 1,7	SE 2,2	E 3,0	SE 4,3	NO 0,7	NO 0,8	N 1,3	N 2,3	NO 2,6	NO 4,4	NO 7,0
	Plei										
0 - 5	310	310	170	55	510	510	355	210	55	25	-
5 - 10	150	120	90	40	280	180	130	45	34	23	20
10 - 20	90	75	60	25	290	130	110	16	19	18	14
20 - 40	65	65	47	24	150	85	35	7,7	11	9,6	9,6
40 - 80	60	55	65	16	100	65	13	4,5	6,7	8,3	6,7

Tableau 14 : Teneur en plomb (mg/kg de terre sèche)) diverses profondeurs dans le sol (1968/69)(selon (10))







(CX 5/55.3)

CX/FJ 73/6
AGRI/WP.1/GE.4/R-5
Avril 1973

COMMISSION ECONOMIQUE POUR L'EUROPE
COMITE DES PROBLEMES AGRICOLES

PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES
ALIMENTAIRES

Groupe de travail de la normalisation des
denrées périssables

COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS

F

GRUPE MIXTE CEE/CODEX ALIMENTARIUS D'EXPERTS DE LA
NORMALISATION DES JUS DE FRUITS

Dixième session
Genève, 16-20 juillet 1973

Palais des Nations (nach (2))

DONNEES SUR LES CONCENTRATIONS DE PLOMB ET D'ETAIN DANS LES JUS DE FRUITS

1. Introduction

A sa 9ème session, le Groupe mixte CEE/Codex Alimentarius d'experts de la normalisation des jus de fruits a estimé nécessaire de rassembler de plus amples informations sur les concentrations de plomb et d'étain décelées dans les jus de fruits (ALINORM 72/14, par. 43). Un certain nombre de délégations ont fait savoir qu'elles étaient disposées à communiquer des données en vue de leur examen par le Groupe d'experts. En outre, une lettre circulaire (CL 1972/16) a été envoyée en janvier 1972 aux gouvernements pour les prier de transmettre des renseignements et des données à ce sujet.

2. Le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires a déclaré, à sa 15ème session (Réunions de la FAO sur la nutrition, rapport No 50, juin 1971) qu'il faudrait entreprendre d'autres recherches pour déterminer la forme sous laquelle l'étain est présent dans des boissons telles que les jus d'agrumes dilués et dans des denrées alimentaires telles que les fruits et légumes en conserve, et que la priorité devrait être accordée à l'examen des concentrations d'étain dans les boissons, étant donné que l'on a signalé des troubles gastro-intestinaux en rapport avec l'ingestion de ces produits. Le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires a déclaré que, si l'on ne pouvait fixer aucune DJA pour l'étain, les quantités généralement présentes dans les aliments conformément aux bonnes pratiques de fabrication ne semblaient poser aucun problème toxicologique (Réunion de la FAO sur la nutrition, rapport No. 43, 1966, page 18). Le Groupe mixte d'experts entreprendra une étude sur l'étain dans les jus de fruits et les conserves alimentaires lorsqu'il connaîtra les résultats des travaux actuellement en cours.

3. A sa 16ème session (Réunions de la FAO sur la nutrition, rapport No. 51, avril 1972), le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires a conclu qu'il n'était pas souhaitable d'essayer de définir des DJA pour les métaux lourds comme le plomb car:

1) ces métaux et certains de leurs dérivés organiques ont un effet cumulatif et, dans l'organisme, l'équilibre ne s'établit parfois qu'après une exposition prolongée; leur fixation élective sur des organes et tissus sensibles peut être dangereuse aux concentrations élevées. De plus, l'action toxicologique propre à chacun d'entre eux pose un problème, qui est de déterminer avec précision les proportions relatives des différentes formes - par exemple mercure inorganique et dérivés méthylmercuriels;

2) il n'y a qu'une marge étroite entre le degré d'exposition considéré comme "normal" dans de nombreux pays et celui qui fait apparaître des signes et symptômes nets d'intoxication. Etablir une DJA d'après les études faites sur l'animal, en introduisant un coefficient de sécurité raisonnable, pourrait conduire à des chiffres n'autorisant pas une alimentation normale;

3) de nombreux faits essentiels concernant la réaction au taux habituel d'exposition restent à élucider:

a) l'ampleur des variations de sensibilité chez l'adulte et l'importance des variables classiques au sein d'une même population et d'une population à l'autre sont encore inconnues;

b) la sensibilité spéciale du fœtus, du nouveau-né et de l'enfant ne peut être exactement définie à l'heure actuelle;

c) les indices infracliniques d'effet, en tant que distincts des variations mesurables indicatrices d'exposition, n'ont pas été suffisamment précisés;

WM/d7562

d) il est possible que ces substances aient des effets génétiques mais on ignore à partir de quel degré d'exposition (à supposer qu'une telle altération génétique soit effectivement mise en évidence chez l'homme);

e) on n'a pas évalué les interactions qui peuvent se produire dans l'organisme entre différents métaux lourds ou bien entre les métaux lourds et des substances chimiques neurotoxiques, néphrotoxiques et lipophiles d'origine alimentaire ou autre.

4) Les DJA doivent permettre de fixer, en fonction de l'usage particulier auquel on destine tel ou tel additif jugé indispensable, la quantité qui peut en être tolérée, étant entendu que la substance est employée conformément aux règles de bonne pratique industrielle. Ces conceptions ne s'appliquent pas aux contaminants présents à l'état de traces.

Les observations qui précèdent montrent que la contamination des aliments par des métaux lourds doit être envisagée sous un angle nouveau. Dans ses évaluations, le Comité a adopté une dose hebdomadaire tolérable temporaire pour chacun des contaminants examinés. Cette approche s'appuie sur les considérations suivantes:

1) Les contaminants peuvent s'accumuler dans l'organisme à un rythme et à une concentration qui sont déterminés non seulement par la quantité consommée, mais aussi par la forme chimique que revêt le métal dans l'aliment. La dose ne peut donc être exprimée seulement en fonction de la quantité absorbée en un jour. En outre, certains aliments peuvent renfermer des concentrations supérieures à la moyenne, si bien que leur consommation un jour donné augmente considérablement l'apport de ce jour-là. C'est pourquoi la dose admissible temporaire est exprimée sur une base hebdomadaire;

2) le terme "tolérable", impliquant une concession plutôt qu'une acceptation, est employé dans les cas où le contaminant est inévitablement présent dans l'air ou dans des aliments par ailleurs sains et nutritifs;

3) le terme "temporaire" souligne que l'évaluation reste simplement indicative, vu la rareté des données fiables sur les conséquences de l'exposition à des concentrations proches de celles étudiées ici.

Partant du principe qu'on absorbe 10 pour cent seulement du plomb ingéré avec l'eau et les aliments, le Comité mixte d'experts des additifs alimentaires a fixé pour l'adulte une dose hebdomadaire tolérable temporaire de 3 mg de plomb par personne, ce qui correspond à 0,05 mg/kg de poids corporel. Ce chiffre n'est pas valable pour les nourrissons ou les enfants.

4. Mesures devant être prises par le Groupe mixte CEE/Codex Alimentarius d'experts de la normalisation des jus de fruits

On a envisagé de revoir les dispositions applicables à l'étain deux ans après l'adoption par la Commission des normes pour les jus de fruits. Les gouvernements ont maintenant communiqué au Groupe mixte d'experts des données relatives à l'étain et au plomb. Tout amendement apporté à ces dispositions devra probablement être soumis au Comité du Codex sur les additifs alimentaires.

Le présent document contient des renseignements et des données sur les concentrations de plomb et d'étain dans les jus de fruits, communiqués par les pays suivants: Australie, Irlande, Italie, Nouvelle-Zélande, Norvège, Pologne, Espagne, Thaïlande, Royaume-Uni et Etats-Unis d'Amérique. Des données ont également été fournies par la National Canners Association, Etats-Unis.

5. Données relatives aux concentrations de plomb et d'étain dans les jus de fruits

AUSTRALIE

En Australie, des essais sont en cours pour déterminer les concentrations de plomb susceptibles d'être décelées dans les jus de fruits traités conformément aux bonnes pratiques de fabrication. Il faudra un certain temps avant de connaître les résultats de ces essais et, de ce fait, l'Australie souhaite réserver pour l'instant sa position à ce sujet.

IRLANDE

Les concentrations d'étain relevées dans les jus de fruits en boîte consommés en Irlande ne dépassent pas 30 mg/kg.

ITALIE

La Station expérimentale de l'Istituto Superiore di Sanità, la Station expérimentale de Parme et le Comité national italien du Codex Alimentarius ont transmis des données sur le plomb dans les jus de fruits. Ces données figurent respectivement aux tableaux 1, 2 et 3.

TABLEAU 1

Concentrations de plomb décelées dans des échantillons de jus de fruits analysés par l'Istituto Superiore di Sanità (méthode employée: émission spectrographique). Les données sont exprimées en mg/l.

A) Frais ou conservés en bouteille:

	Nbre d'échantillons	Intervalle	Moyenne
Oranges	26	< 0.05 - 0.20	0.13
Citrons	14	< 0.05 - 0.23	0.15
Poires	7	< 0.05 - 0.16	0.10
Pommes	5	< 0.05 - 0.15	0.11
Raisins	9	< 0.05 - 0.19	0.12

B) Conservés en boîte métallique soudée avec du plomb

	Nbre d'échantillons	Intervalle	Moyenne
Oranges	5	0.12 - 0.80	0.55
Citrons	4	0.15 - 1.10	0.70
Poires	15	0.18 - 1.40	0.90
Pommes	4	0.10 - 0.90	0.40

Les jus de fruits en boîte sont affectés par la durée de l'entreposage et le type de récipient utilisé (simple ou vernis)

TABLEAU 2

Données fournies par la Station expérimentale de Parme sur les conserves alimentaires

Teneur en plomb des jus de fruits, en ppm/kg

Jus examinés	Nbre d'essais	Intervalle	Moyenne
Jus de citron	87	0.1 - 2.7	0.8
Jus d'orange	10	0.1 - 0.6	0.3
Jus de limette	4	0.2 - 0.5	0.3
Jus de pomelo	3	0.1 - 0.3	0.2
Jus de pomme	4	0.4 - 0.6	0.5

TABLEAU 3

Données relatives au plomb dans les jus de fruits fournies par le Comité national italien du Codex Alimentarius

Jus examinés	Nbre d'essais	Intervalle	Moyenne
Jus de citron	87	0.1 - 2.7	0.8
Jus d'orange	10	0.1 - 0.6	0.3
Jus de limette	4	0.2 - 0.5	0.3
Jus de pomelo	3	0.1 - 0.3	0.2
Jus de pomme	4	0.4 - 0.6	0.5

NOUVELLE-ZELANDE

La Nouvelle-Zélande a récemment révisé les concentrations d'étain autorisées dans les jus de fruits et a fixé un niveau maximal de 150 ppm. Pour le jus de tomate, qui est considéré en Nouvelle-Zélande comme un jus de légume, une concentration de 200 ppm a été fixée. On estime que les jus en vente en Nouvelle-Zélande satisfont à ces limites.

NORVEGE

Des recherches sur les concentrations d'étain et d'autres contaminants dans les jus de fruits sont en cours en Norvège. Bien qu'aucun chiffre définitif ne soit encore disponible, les résultats provisoires laissent à penser que, dans les districts où, en raison des conditions locales, les jus risquent de rester entreposés pendant de longues périodes avant leur consommation, il y a danger que les concentrations autorisées soient largement dépassées. Aux termes de la réglementation norvégienne en vigueur, la limite pour l'étain dans les jus de fruits est fixée à 250 ppm, bien que la Norvège pense que ce chiffre devrait être abaissé.

POLOGNE

La Pologne réaffirme sa position au sujet de l'étain et estime que la concentration de 250 ppm pour l'étain dans les jus de fruits est trop élevée. Les données figurant aux tableaux 4, 4a et 4b ci-après indiquent les différentes concentrations des contaminants métalliques dans les jus de fruits, telles qu'elles ont été relevées par les autorités polonaises:

TABLEAU 4

Concentrations de métaux (arsenic, plomb, cuivre, zinc, fer et étain)
dans le jus d'orange concentré (1970, 1971, 1972)
(Données communiquées par la Pologne)

No	Conditionnement			Concentration de contaminants, mg/kg					
	Récipient			Arsenic (As)	Plomb (Pb)	Cuivre (Cu)	Zinc (Zn)	Fer (Fe)	Etain (Sn)
	simple	verni	verre						
1		+		0	0	0,80	1,20		0
2		+		0	0,38	0,80	0,40	5,40	0
3		+		0	0,34	1,05	0,52	8,60	0
4	+			0	0,12	1,50	0,32	4,80	71,0
5			+	0	0	6,70	2,26		13,5
6			+	0	0	3,20	1,60		13,5
7			+	0	0	3,35	0,66		13,5
8			+	0	0	3,20	0		0
9			+	0	0	0	3,60		10,0
10			+	0	0	0	1,80		12,5
11			+	0	0	0	1,66		10,0
12			+	0	0	0	2,47		15,0
13			+	0	0	0	3,60		10,0
14			+	0	0	0	5,03		7,5
15			+	0	0	0	2,27		10,5
16			+	0	0	0	4,83		17,1
17		+		0	0,30	2,00	2,00	5,37	0
18		+		0	0,30	2,00	2,00	4,75	0
19			+		0,25	0,20			0
20							1,40		
21			+	0	0,10	0			
22		+		0,04	0,25	0	1,20		0
23		+			0,25		1,28		
24		+			0,20	0,20			0
25		+					1,03		
26		+		0	0,10	0			
27		+		0	0	0,15	1,18		0
28	+				0,12				51,0
29			+	0	0,10	0,60	1,12		3,0
30			+		0,15	0,40			0
31	+			0	0	0,62	1,20		17,4
32	+			0	0	1,78	1,46		16,4
33	+			0	0	0	1,28		21,4
34	+			0	0	1,25	1,33		22,2
35		+		0	0,20	0,20	4,00	7,50	0
36		+		0,05	0,20	0,20	8,80	10,00	0
37		+		0	0,20	0,20	8,00	17,50	0
38		+		0,05	0,20	0,20	6,40	22,50	0

				As	Pb	Cu	Zn	Fe	Sn
39	+			0	0,10	0,30			12,5
40	+						3,44		
41	+				0,10	0,30			6,5
42	+						1,60		
43	+				0	0,60			8,5
44	+			0,04	0,10	0,45			8,5
45	+				0		1,04		12,5
46	+					0,90			
47	+				0	0,90	1,35		8,5
48	+				0,10	0,45			9,0
49	+				0,35	0,90			9,0
50	+			0,04					
51		+		0,04	0,20	0,20			
52		+					1,12		5,0
53		+		0,04	0,10	0,40			
54		+					0,64		16,0
55		+		0	0,15	0,40			
56		+					1,60		0
57	+			0	0,20	0,30	1,56		3,0
58	+			0,67	0	0,67	1,40		0
59	+			0,67	0,20	1,00	1,20		0
60	+			0,27	0	1,30	1,60		0
61	+			0,27	0,15	1,00	0,80		4,0
62	+			0,14	0	0,80	1,80		0
63	+			0,57	0,10	1,00	1,30		0
64	+			0,27	0,10	1,30	0,80		0
65	+			0,27	0,15	1,00	1,20		0
66	+			0	0,13	0,30	0,56	9,70	3,5
67	+			0	0,06	0,40	0,60	5,90	3,0
68	+			0	0,1	0,40	0,56	8,00	3,0
69	+			0	0,06	0,40	0,48	5,30	5,0
70	+			0	0,28	2,10	2,02	6,70	74,0
71	+			0	0,30	1,60	2,30	5,60	72,0
72	+			0	0,24	1,60	1,98	9,70	70,0
73	+			0,20	0,22	3,90	4,70	3,90	34,0
74	+			0,20	0,12	3,00	3,78	3,00	34,4
75	+			0	0,31	3,60	4,45	5,40	69,5
76	+			0	0,21	3,60	3,83	6,10	79,5
77		+		0	0,28	3,50	3,52	6,50	4,0
78		+		0	0,20	3,50	3,21	6,50	5,2
79		+		0	0,13	0,80	1,60	1,30	0

				As	Pb	Cu	Zn	Fe	Sn
80		+		0	0	0,80	0,72	0	0
81		+		0	0,10	0,90	1,04	0,90	0
82		+		0	0,10	0,70	0,80	0,80	0
83		+		0	0,10	0,80		4,30	0
84		+		0	0,15	0,80		5,60	0
85		+		0	0,15	0,40		3,80	0
86		+		0	0,10	0,60	1,92	5,80	0
87		+		0	0,32	0,40		5,40	0
88		+		0	0,25	0,60	1,28	5,60	0
89		+		0	0,15	0,80		4,70	0
90		+		0	0,10	0,40	1,04	2,20	0
91		+		0	0,17	0,80		1,10	0
92		+		0	0,10	0,60		3,00	0
93		+		0	0,10	0,80		4,70	0
94		+		0	0,10	0,80	1,92	5,50	0
95		+		0	0,22	1,40	1,04	5,20	0
96		+		0	0,18	1,75	1,20	4,40	0
97		+		0	0,20	1,80	0,72	3,60	0
98		+		0	0,02	0,80	0,76	6,00	0
99		+		0	0,02	1,10	1,08	3,10	0
100		+		0	0,02	0,90	1,20	4,20	0
101	+			0	0,10	1,70	1,70	3,80	62,0
102	+			0	0,20	1,60	1,52	6,00	65,0
103	+			0	0,12	2,00	2,02	5,90	64,0
104	+			0	0,12	1,20	1,12	5,20	84,0
105	+			0	0,02	1,45	1,28	4,00	70,0
106	+			0	0,10	1,20	1,04	3,60	76,0
107		+		0	0,08	0,70	0,64	3,60	0
108		+		0	0,08	0,80	0,72	2,60	0
109		+		0	0,08	0,80	0,80	3,00	0

TABLEAU 4a

Concentrations de métaux (arsenic, plomb, cuivre, zinc, fer et étain) dans le jus d'orange (1970, 1971, 1972)
(Données communiquées par la Pologne)

No	Conditionnement		Concentrations de contaminants, mg/kg					
	Boîte		Arsenic (As)	Plomb (Pb)	Cuivre (Cu)	Zinc (Zn)	Fer (Fe)	Etain (Sn)
	simple	vernée						
1	+			0,20				110,0
2	+			0,34				50,0
3	+			0,26				94,0
4	+			0,32				94,0
5	+			0,20				86,0
6	+			0,06				84,0
7	+			0,24				90,0
8	+			0,56				80,0
9	+			0,24				90,0
10	+			0,20				130,0
11	+			0,58				44,0
12	+			0,32				68,0
13	+			0,32				104,0
14	+			0,26				90,0
15	+			0,18				110,0
16	+			0,20				84,0
17	+			0,26				114,0
18	+			0,26				86,0
19	+			0,44				130,0
20	+			0,20				58,0
21	+			0,26				150,0
22	+			0,24				98,0
23	+			0,26				98,0
24	+			0,24				150,0
25	+			0,26				98,0
26	+			0,20				86,0
27	+		0	0,14	2,40	2,60		68,6
28	+			0	2,50			122,7
29	+			0	2,50			110,7
30	+			0	2,50			110,0
31	+			0	2,50			156,7
32	+		0	0	0			0
33	+		0	0	0			40,0
34	+		0	0	0			0
35	+		0	0	0			0

No		As	Pb	Cu	Zn	Fe	Σn
36	+	0	0	0	0		32,0
37	+	0	0	0	0		34,0
38	+	0	0	0	0		30,0
39	+	0	0	0,25	0		32,0
40	+	0	0	0	0,72		30,0
41	+	0	0	0	0		28,0
42	+	0	0	0	0		30,0
43	+	0	0	0,25	0		34,0
44	+	0	0	0			2,8
45	+	0	0	0			0
46	+	0	0	0			4,0
47	+	0	0	0			0
48	+	0	0,30	0	0		60,0
49	+	0	0,30	0	0		50,0
50	+	0	0,20	0	0		50,0
51	+	0	0,20	0	0		60,0
52	+	0	0	0	0,60		90,0
53	+	0	0	0	0,20		80,0
54	+	0	0	0,25	0,04		80,0
55	+	0	0	0,25	0,08		80,0
56	+	0	0	0,50	0,22		40,0
57	+	0	0	0	2,40		16,0
58	+	0	0	0,25	0,64		80,0
59	+	0	0	0,25	1,04		90,0
60	+	0	0	0,25			45,0
61	+	0	0	0,50			20,0
62	+	0	0	0,25			50,0
63	+	0	0	0,25			50,0
64	+	0	0	0,50			45,0
65	+	0	0	0,50			40,0
66	+	0	0	1,00			20,0
67	+	0	0	0,50			40,0
68	+	0	0	0,75	1,04		100,0
69	+	0	0	1,00	0,04		120,0
70	+	0	0	0,75	0		100,0
71	+	0	0	1,00	1,28		110,0
72	+	0	0	1,00	0,80		80,0
73	+	0	0	0,75	0,40		80,0
74	+	0	0	0,50	0,64		80,0
75	+	0	0	1,00	0,16		80,0
76	+	0	0	0,95	2,40	0,86	81,0
77	+	0	0,20	1,45	2,08	0,84	86,0

No			As	Pb	Cu	Zn	Fe	Sn
78		+	0	0,40	1,20	0,28	11,80	3,8
79	+		0	0,08	2,10	1,08	2,20	87,0
80		+	0	0,34	0,85	1,88	0,20	3,6
81		+	0	0,18	0,60	0,98	0,80	31,5
82	+		0	0,06	0,60	0	1,60	90,0
83	+		0	0,14	0,60	0,16	0,20	102,0
84	+		0	0	0,60	0,20	0,20	112,0
85		+	0	0,20	0,50	1,60	2,80	0
86		+	0	0,10	0,90	0,96	5,40	0
87	+		0	0,12	1,50	0,32	4,80	71,0
88		+	0,04	0,08	0,40	1,60		0
89	+		0	0,20	1,45	0	2,80	51,0
90		+	0	0,38	0,80	1,54	1,40	2,4
91		+	0	0,38	0,80	1,54	0,40	3,0
92		+	0	1,28	1,10	0,84	0,80	2,0
93	+		0	0	0	0,10		90,0
94	+		0	0	0	0		90,0
95	+		0	0	0	0,14		90,0
96	+		0	0	0	0,08		90,0
97		+		0,10				3,2
98		+		0,10				2,4
99		+		0,12				3,0
100		+		0,10				3,0
101		+		0,10				3,2
102	+			0,16				156,0
103	+			0,16				88,0
104	+			0,16				120,0
105	+			0,16				88,0
106	+			0,16				156,0
107		+		0,40				2,0
108		+		0,40				2,0
109		+		0,40				2,8
110		+		0,30				2,8
111		+		0,30				2,8
112		+		0,10				2,8
113		+		0,20				2,8
114		+		0,20				2,0
115		+		0,20				2,0
116		+		0,20				2,8
117		+		0,40				2,0
118		+		0,40				2,0
119		+		0,40				2,8

No			As	Pb	Cu	Zn	Fe	Σ
120		+		0,40				2,8
121		+		0,40				2,8
122		+		0,20				3,2
123		+		0,26				3,2
124		+		0,30				3,2
125		+		0,26				3,2
126		+		0,26				3,2
127		+		0,40				2,0
128		+		0,40				2,0
129		+		0,40				2,0
130		+		0,34				0
131		+		0,34				0
132		+		0,30				2,8
133		+		0,30				2,8
134		+		0,30				6,8
135		+		0,30				2,8
136		+		0,30				6,8
137	+		0	0	0	1,18		32,5
138	+		0	0	0	1,11		40,5
139	+		0	0	0	1,16		45,0
140	+		0	0	0	1,25		37,5
141	+		0	0,12	0,7	2,92	0,60	126,0
142	+		0	0	1,25	1,26		5,0
143	+		0	0	0	1,86		10,0
144	+		0	0	1,25	1,33		5,0
145	+		0	0	1,25	1,22		0
146		+	0,04	0,10	1,20	1,20	1,50	1,6
147		+	0,04	0,20	1,50	1,20	1,50	1,6
148		+	0,04	0,20	1,00	1,20	0,50	3,2
149		+	0	0,16	0,60	0,98	0,80	29,6
150		+	0	0,18	0,70	0,92	2,00	27,2
151		+	0	0,16	1,00	0,92	2,60	23,6
152		+	0	0,16	0,60	0,60	1,20	29,2
153		+	0	0,18	0,55	0,80	1,40	26,4
154		+	0	0,22	0,80	1,06	0,80	2,6
155		+	0	0,26	0,70	1,16	1,20	2,6
156		+	0	0,28	0,90	1,20	1,00	2,6
157		+	0	0,30	0,70	1,04	1,80	2,4
158		+	0	0,26	0,80	1,46	0,80	2,0
159		+	0	0,68	0,65	1,08	2,00	4,4
160		+	0	0,72	0,55	0,92	2,60	4,4
161		+	0	0,56	0,60	0,96	2,20	3,8

No			As	Pb	Cu	Zn	Fe	En
162		+	0	0,78	0,65	1,06	2,00	4,0
163		+	0	0,52	0,70	1,16	1,80	4,4
164		+	0	0,74	1,00	1,10	1,20	13,4
165		+	0	0,52	0,90	1,04	1,00	10,0
166		+	0	0,59	0,95	1,14	1,60	10,8
167		+	0	0,90	0,95	1,28	1,40	11,6
168		+	0	0,94	0,90	1,12	0,80	13,2
169		+	0	0,38	0,85	1,24	1,20	6,0
170		+	0	0,40	0,90	1,32	1,20	6,4
171		+	0	0,38	0,80	1,48	1,00	6,0
172		+	0	0,40	0,70	1,20	1,60	6,4
173		+	0	0,40	0,90	1,28	1,80	6,8
174	+		0	0	0,80	0		27,6
175	+		0	0	0,24	0		11,5
176	+		0	0	0,34	0,10		23,4
177	+		0	0	0,41	0,02		21,5
178	+		0	0	0,34	0,03		16,1
179	+		0	0	0,20	1,02		30,8
180	+		0	0	0,38	0,60		30,4
181	+		0	0	0,58	0		31,5
182	+		0	0,26	0,70	0	0,60	93,0
183	+		0	0,16	0,80	0	0,60	78,0
184	+		0	0,26	0,75	0	0,80	66,0
185	+		0	0,30	0,75	0	0,60	59,0
186	+		0	0	0,95	2,52	0,90	107,0
187	+		0	0	0,80	1,12	0,80	90,0
188	+		0	0	0,90	1,92	0,80	106,0
189	+		0	0,08	0,90	2,12	0,80	100,0
190		+	0	0,20	0,70	3,24	0,86	0
191		+	0	0,35	0,20	0		0
192		+	0,04	0,50	0,20	0		2,0
193		+	0,04	0,30	0,30	0		2,0
194		+	0,12	1,00	0,20	0		2,5
195	+		0	0,15	0,70	1,00	0,90	100,0
196	+		0	0	0,65	1,60	1,10	93,0
197	+		0	0,11	0,80	1,10	1,40	93,0
198	+		0	0,12	0,70	1,02	1,10	93,0
199	+		0	0,17	0,40	2,72		84,0
200	+		0	0,20	0,40	0,96		75,0
201	+		0,12	0,20	0,40	1,84		68,0
202	+		0,04	0,17	0,40	1,04		80,0

No			As	Pb	Cu	Zn	Fe	Sn
203	+		0	0,08	0,75	0,24	0,75	29,0
204	+		0	0,06	0,90	0,22	0,80	38,5
205	+		0	0,15	0,75	0,35	0,65	43,0
206	+		0	0,12	0,90	0,23	0,70	40,0
207	+		0	0	0,77	0,28	0,60	66,5
208	+		0	0,13	0,72	0,26	0,80	76,0
209	+		0	0,08	0,77	0,22	0,65	78,0
210	+		0	0,16	0,85	0,24	0,80	62,0
211	+		0	0,08	0,80	0,36	0,60	62,0
212	+		0	0,12	0,70	0,23	0,80	42,0
213	+		0	0,14	0,65	0,34	0,80	65,5
214	+		0	0,09	0,65	0,32	0,70	38,5
215	+		0	0,31	0,57	0,40	0,40	49,0
216	+		0	0,31	0,55	0,46	0,60	50,5
217	+		0	0,26	0,65	0,40	0,80	52,5
218	+		0	0,30	0,70	0,44	0,60	49,0
219	+		0	0	0			80,0
220	+		0	0	0			30,0
221	+		0	0	0			50,0
222	+		0	0	0			80,0
223	+		0	0	0,33	0,05	2,35	47,5
224	+		0	0	0,38	0,87	2,18	62,5
225	+		0	0	0,40	0,69	2,80	77,5
226	+		0	0	0,38	1,06	2,53	80,0
227		+	0	0,10	0,90	0,36	0,70	110,0
228		+	0	0,33	0,70	0,32	0,90	97,5
229		+	0	0,30	0,80	0,36	0,70	70,0
230		+	0	0,14	0,65	0,32	0,70	130,0
231	+		0	0,14	0,80	2,36	0,90	85,0
232	+		0	0,20	0,95	1,40	1,00	82,5
233	+		0	0,16	0,95	1,22	1,10	83,0
234	+		0	0,12	0,80	1,68	1,40	72,0
235	+		0	0,20	1,10	2,10	0,80	102,0
236	+		0	0,15	0,90	1,92	1,20	96,0
237	+		0	0,18	1,35	2,04	1,00	88,0
238	+		0	0,20	1,00	2,40	1,35	104,0
239	+			0,30				48,2
240	+			0,44				74,8
241	+			0,25				55,0
242	+			0,24				88,8
243		+	0	0	0	1,04	6,50	0
244		+	0	0	1,00	0,28	4,00	0

No			As	Pb	Cu	Zn	Fe	Sn
245		+	0	0	0	0,40	6,50	0
246		+	0	0	1,00	0,72	5,00	0
247		+	0,10	0,27	0,70	1,40	0	5,1
248		+	0,20	0,24	0,88	0,80	0	3,0
249		+	0,20	0,34	1,00	1,10	0	4,4
250		+	0,20	0,34	0,75	1,10	0	5,6
251		+	0,02	0,10	0,40	1,20	3,80	10,0
252		+	0,02	0,10	0,20	1,20	3,40	4,0
253		+	0	0,10	0,40	1,20	2,00	4,8
254		+	0,02	0,10	0,20	1,20	3,60	6,6
255	+		0	0,14	1,00	0,94	1,10	68,0
256	+		0	0,14	0,90	1,12	0,80	83,5
257	+		0	0,16	0,97	0,84	1,40	81,0
258	+		0	0,13	0,90	1,36	1,00	68,0
259		+	0	0,32	1,00	1,60	3,40	15,5
260		+	0	0,38	0,90	1,90	0	25,2
261		+	0	0,29	1,20	1,00	3,50	21,2
262		+	0	0,31	1,00	0,80	2,40	24,0
263		+	0	0,16	0,90	0,82	1,50	4,1
264		+	0	0,10	1,00	0,78	1,60	3,6
265		+	0	0,15	0,70	1,00	1,20	4,2
266		+	0	0,14	0,85	1,12	1,50	3,6
267		+	0	0,86	1,00	1,92	1,00	4,2
268		+	0	0,96	0,85	2,02	1,20	4,4
269		+	0	0,91	1,00	1,24	0,80	3,4
270		+	0	0,79	0,80	1,14	1,20	0
271	+		0	0,07	0,80	2,10	1,40	80,0
272	+		0	0,14	1,10	1,48	0,80	88,0
273	+		0	0,08	1,40	2,20	1,00	74,0
274	+		0	0,12	0,95	1,58	1,20	84,0
275	+		0	0,40	0,80	0,70	0,75	64,0
276	+		0	0,32	0,78	0,85	0,70	67,0
277	+		0	0,88	0,90	0,78	0,80	65,0
278	+		0	1,20	0,85	0,95	0,95	70,0
279	+		0	0,06	0,70	1,32	1,15	60,0
280	+		0	0,10	0,90	1,08	0,80	76,0
281	+		0	0,10	0,50	1,42	1,10	72,0
282	+		0	0,02	0,70	0,60	0,90	40,5
283	+		0	0,25	0,67	1,04	1,20	82,0
284	+		0	0,16	0,80	1,08	1,50	74,0
285	+		0	0,03	0,57	0,58	1,00	78,0
286	+		0	0,16	0,80	0,42	1,00	149,0
287	+		0	0,20	0,70	0,38	0,60	148,0

No			As	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn
288	+		0	0,18	0,80	0,48	0,80	156,0
289	+		0	0,18	0,80	0,52	1,00	136,0
290		+	0	0,10	0,40	0,64	4,00	0
291		+	0	0,15	0,50		3,10	2,3
292		+	0	0,10	0,50		3,80	2,3
293		+	0,06	0,15	0,40	0,72	3,60	0
294	+		0,02	0	0,40	2,00		120,0
295	+		0	0	0,60	4,00		80,0
296	+		0,02	0	0,80	1,20		80,0
297	+		0,02	0	0,60	1,20		80,0
298	+		0,02	0	0,45	2,00		120,0
299	+		0,02	0	0,50	4,00		120,0
300	+		0,02	0	0,50	1,20		80,0
301	+		0,02	0	0,70	1,20		70,0
302		+	0	0,40	1,20	0,72	5,00	53,6
303		+	0	0,40	1,00	0,80	4,60	50,2
304		+	0	0,40	1,00	0,64	3,80	52,4
305		+	0	0,40	1,20	0,76	4,00	48,8
306	+		0	0,24	1,40	1,86	1,20	132,0
307	+		0	0,16	1,20	2,00	0,80	122,0
308	+		0	0,20	1,00	2,00	0,70	130,0
309	+		0	0,21	0,90	1,70	1,40	96,0
310	+		0	0,20	1,20	0,88	1,20	80,0
311	+		0	0,16	1,20	0,80	0,80	72,0
312	+		0	0,20	1,00	1,00	1,40	72,0
313	+		0	0,12	1,00	1,04	1,40	78,0
314		+	0	0,66	1,20	1,76	0,80	8,4
315		+	0	0,50	1,15	2,00	1,40	8,4
316		+	0	0,40	0,80	1,40	1,00	8,0
317		+	0	0,48	1,00	2,04	1,00	6,4
318	+		0	1,38	0,82	0,92	0,70	95,0
319	+		0	0,41	0,90	1,08	0,65	91,5
320	+		0	0,61	0,77	0,64	0,90	94,0
321	+		0	0,58	0,90	0,72	1,00	99,0
322	+		0	0,16	1,00	0,54	1,70	154,0
323	+		0	0,32	1,10	0,72	1,00	176,0
324	+		0	0,30	0,80	0,36	1,60	158,0
325	+		0	0,20	0,90	0,38	1,40	160,0
326	+		0	0,15	0,80	0,72	1,40	152,0
327	+		0	0,15	0,90	0,86	1,10	108,0
328	+		0	0,12	0,60	1,12	1,00	118,0
329	+		0	0,14	0,67	0,76	1,60	106,0

TABLEAU 4 (b)
Contaminants métalliques dans différents jus de fruits
(Données communiquées par la Pologne)

Contaminant	Concentration du contaminant mg/kg	Jus de pomelo Nbre de résultats	Jus de citron Nbre de résultats	Jus d'ananas Nbre de résultats	Jus d'orange Nbre de résultats	Jus d'orange concentré Nbre de résultats
Arsenic(As)	0 - 0,02	20	8	11	66	33
	0,021 - 0,04			1		
	0,041 - 0,06				1	
	0,061 - 0,08					
	0,081 - 0,10					
	0,101 - 0,12					
	0,121 - 0,14					
	0,141 - 0,16					
	0,161 - 0,18					
	0,181 - 0,20					
plus de 0,201						
Nbre total de résultats		20	8	12	67	33
Plomb (Pb)	0 - 0,03	4		10	10	5
	0,031 - 0,06		1	2	1	
	0,061 - 0,09				2	3
	0,091 - 0,12	3			8	12
	0,121 - 0,15				8	4
	0,151 - 0,18	3	1		7	2
	0,181 - 0,21	1			7	3
	0,211 - 0,24	1	1			1
	0,241 - 0,27				2	1
	0,271 - 0,30	3			1	1
plus de 0,301/x/		9 /1/	5 /2/		21 /3/	1 /4/
Nbre total de résultats		24	8	12	67	33
Cuivre (Cu)	0 - 0,50	7		12	9	3
	0,51 - 1,00	17	5		47	18
	1,01 - 1,50		5		11	5
	1,51 - 2,00					5
	2,01 - 2,50					
	2,51 - 3,00					
	3,01 - 3,50					2
	3,51 - 4,00					
	4,01 - 4,50					
	4,51 - 5,00					
plus de 5,01						
Nbre total de résultats		24	8	12	67	33
Zinc (Zn)	0 - 0,50			7	5	
	0,51 - 1,00		4		27	7
	1,01 - 1,50	3			16	11
	1,51 - 2,00	15	4		11	5
	2,01 - 2,50	5			5	1
	2,51 - 3,00	1		3		
	3,01 - 3,50			2		
	3,51 - 4,00				2	2
	4,01 - 4,50					
	4,51 - 5,00					
plus de 5,01						
Nbre total de résultats		24	8	12	66	26

Fer (Fe)	0 - 1,50	5	3		46	5
	1,51 - 3,00	11	3		5	4
	3,01 - 4,50	6	2		6	10
	4,51 - 6,00	2				12
	6,01 - 7,50					2
	7,51 - 9,00					
	9,01 - 10,50					
	10,51 - 12,00					
	12,01 - 13,50					
	13,51 - 15,00					
plus de 15,01				4		
Nb're total de résultats		24	8	4	67	33
Etain (Sn)	0 - 25,00	24	5	4	18	31
	25,01 - 50,00		3		3	
	50,01 - 75,00				16	5
	75,01 - 100,00				17	2
	100,01 - 125,00				7	
	125,01 - 150,00			2	5	
	150,01 - 175,00			5	5	
	175,01 - 200,00			1	1	
	200,01 - 225,00					
	225,01 - 250,00					
plus de 250,01						
Nb're total de résultats		24	8	12	70	38

- (*) jus de pomelo (1) - 0,32; 0,34; 0,4; 0,5; 0,54; 0,62
 jus de citron (2) - 0,4; 0,55; 0,59; 0,8
 jus d'orange (3) - 0,32; 0,40; 0,41; 0,48; 0,5; 0,58; 0,61; 0,66;
 0,79; 0,86; 0,88; 0,91; 0,96; 1,20; 1,38
 jus d'orange
 concentré (4) - 0,32

ESPAGNE

L'Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (Valence) a effectué une étude sur la teneur en plomb de 40 échantillons de jus d'orange conservés dans des boîtes de fer-blanc. Ces échantillons ont été prélevés sur les marchés de différents pays européens. Les résultats sont résumés dans le tableau 5 ci-dessus.

TABLEAU 5

Teneur en plomb de 40 échantillons de jus d'orange conservés dans des boîtes de fer-blanc et prélevés sur les marchés de différents pays européens

Numéro de la boîte	Dimension de la boîte	Type d'étamage	Degrés Brix	Acidité	Indice de maturité	Teneur en plomb (ppm)
1	A - 2	Electrolytique	13,0	0,87	14,8	0,12
2	A - 2	Electrolytique	11,5	0,94	12,2	0,12
3	A - 2	Electrolytique	12,0	1,16	10,3	0,21
4	A - 2	Couvercle: électrolytique Parois et fond: à chaud	11,5	1,01	11,3	0,32
5	A - 2	Electrolytique	11,5	1,12	10,2	0,11
6	A - 2	Electrolytique	10,0	0,82	12,1	0,33
7	A - 2	Couvercle: verni Parois et fond: électrolytique	10,5	0,69	15,2	0,20
8	A - 2	Electrolytique	11,6	1,10	10,5	0,17
9	A - 2	Electrolytique	11,8	0,88	13,4	0,07
10	5,5 cm Ø x 9,5 cm 170 gr	Electrolytique	14,2	0,82	17,3	0,53
11	A - 2	Fond: verni Parois et couvercle: électrolytique	11,0	0,90	12,2	0,06
12	A - 2	Electrolytique	11,2	1,42	7,88	0,61
13	5,5 cm Ø x 9,5 cm poids net 180 gr	Verni	12,3	1,22	10,0	0,27
14	A - 2	Fond: verni Parois et couvercle: électrolytique	16,0	1,06	15,0	0,26
15	A - 2	Electrolytique	10,5	0,84	12,5	0,20
16	A - 2	Electrolytique	10,8	1,00	10,8	0,13
17	5,5 cm Ø x 9,5 cm poids net 180 gr	Fond: verni Parois et couvercle: électrolytique	11,0	0,86	12,7	0,44
18	5,5 cm Ø x 9,5 cm poids net 180 gr	Parois: à chaud Couvercle et fond: électrolytique	11,2	0,91	12,3	0,34
19	A - 2	Electrolytique	11,5	0,83	13,8	0,16
20	10 cm Ø x 17,5 cm capacité 1,22 l	Couvercle: électrolytique Parois et fond: à chaud	11,2	0,91	12,3	0,22
21	A - 2	Fond: verni Parois et couvercle: électrolytique	11,5	1,01	11,3	0,22
22	A - 2	Verni	12,2	0,91	13,4	0,22
23	A - 2	Fond: électrolytique Parois et couvercle: à chaud	13,2	1,01	13,0	0,39
24	A - 2	A chaud	12,0	0,56	21,4	0,44

Numéro de la boîte	Dimension de la boîte	Type d'étamage	Degrés Brix	Acidité	Indice de maturité	Teneur en Plomb (ppm)
25	A - 2	Electrolytique	12,2	0,83	14,6	0,21
26	A - 2	A chaud	12,5	1,26	9,9	0,33
27	A - 2	Electrolytique	13,2	1,00	13,2	0,40
28	A - 2	Parois: à chaud Couvercle et fond: élec- trolytique	12,0	1,45	8,27	0,23
29	A - 2	A chaud	11,0	1,25	8,8	0,37
30	5,5 cm Ø x 7,9 cm poids net 171 gr	Fond: à chaud Parois et couvercle: électrolytique	12,5	0,78	16,0	0,49
31	5,5 cm Ø x 6,5 cm poids net 140 gr	Electrolytique	14,4	1,42	10,0	0,37
32	A - 2	Electrolytique	12,5	1,27	9,8	0,20
33	A - 2	Fond: électrolytique Parois et couvercle: à chaud	12,6	0,89	15,15	0,18
34	6,25 cm Ø x 12 cm poids net 380 gr	Parois: à chaud Couvercle et fond: électrolytique	13,5	0,97	13,9	0,18
35	5,5 cm Ø x 9,5 cm poids net 210 gr	Parois: électrolytique Couvercle et fond: verni	15,2	1,07	14,1	0,37
36	A - 2	Electrolytique	13,4	1,23	10,8	0,50
37	A - 2	Fond: électrolytique Parois et couvercle: à chaud	14,0	0,84	16,6	0,44
38	A - 2	Parois: à chaud Couvercle et fond: électrolytique	12,2	0,89	13,7	0,45
39	A - 2	Electrolytique	12,5	1,26	9,9	0,17
40	A - 2	Electrolytique	13,5	0,73	18,4	0,24

THAÏLANDE

Des études récentes sur les jus d'ananas ont fait apparaître une teneur en étain de 250 mg/kg et de plus amples recherches sont en cours. Cependant, dans la plupart des jus de fruits inspectés, on n'a pas décelé de concentrations d'étain supérieures à 150 mg/kg.

ROYAUME-UNI

Le tableau 6 indique les concentrations de plomb et d'étain dans certains jus de fruits en vente au Royaume-Uni. Sont également fournies des indications sur la méthode de dosage.

TABLEAU 6

Plomb et étain dans les jus de fruits
(Données communiquées par le Royaume-Uni)

			Pb	mg/kg	Sn
1. BOITES SIMPLES					
Pomelo		Israël	.19		107
" (sucré)		Etranger	.12		97
"		Israël	<.02		170
"		"	.03		100
"		"	<.02		85
Orange		Afrique du Sud	.05		92
"		Israël	<.02		100
Ananas		Philippines	<.02		50
Tomate		Italie	.19		230
"		Royaume-Uni	<.01		68
"		Israël	.05		64
"		"	.06		150
2. BOITES VERNIES					
Pomelo		Grèce	.16		< 5
" Conc. surgelé		Royaume-Uni	.59		<10
" " "		Royaume-Uni	.49		<10
Orange " "		"	.99		<10
" " "		"	.36		<10
" " "		"	.54		<10
3. RECIPIENT EN CARTON MUNI D'UN REVETEMENT AVEC FOND DE FER BLANC VERNI ET COUVERCLE VERNI A1					
Orange Conc. surgelé		U.S.A.	.06		< 10
" " "		"	.04		< 10
4. BOUTEILLES DE VERRE					
Pomelo		Israël	.08		<10
Orange		"	.10		<10
" sucré conc.		"	.08		25
Citron		"	.13		<10
Orange sucré conc.		Danemark	<.02		< 5

Dosage du plomb et de l'étain dans les aliments
(Renseignements communiqués par le Royaume-Uni)

La méthode d'analyse appliquée pour le dosage du plomb et de l'étain dans les denrées alimentaires est la suivante:

REACTIFS

On utilise pendant toute l'opération de l'eau distillée. On distingue quatre catégories de réactifs: qualité alimentaire, "Aristar", "Ultra" ou "Pour spectrophotométrie d'absorption atomique". Si 50 ml d'acide nitrique donnent une réaction à blanc décelable (par exemple quand on dispose seulement de A R HNO₃), l'acide doit être redistillé à l'aide d'une dévésiculeur efficace.

MINERALISATION PAR VOIE HUMIDE

Les échantillons sont, en général, détruits par oxydation par voie humide à l'aide d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique. Des ballons de Kjeldahl en silice sont utilisés en raison de leur résistance aux chocs thermiques et afin de réduire le risque que, dans des conditions extrêmes des métaux lourds passent par lessivage dans les solutions. Aucun réfrigérant n'est utilisé. La minéralisation par voie humide est préférée à l'incinération par voie sèche, même dans des capsules de platine, car il y a moins de risque de contamination atmosphérique ou de contamination croisée par d'autres échantillons. Pour la minéralisation par voie humide, on prélève 10 à 30 g de l'échantillon homogénéisé: quantités plus fortes pour les échantillons humides et moindres pour les échantillons secs. Il faut également réduire le poids de

l'échantillon prélevé si la proportion de Fe (ou Cu, Ni) est supérieure à 50 ppm.

Des expériences de récupération montreront si l'on peut prélever 2 ou 4 g quand la teneur en fer est par exemple de 50 ppm, comme dans les aliments homogénéisés (Baby Foods) enrichis en fer. Verser quelques millilitres d'eau sur les échantillons secs pour les humecter. Ajouter 10 ml de H_2SO_4 concentré avec quelques tournures d'alumine bouillantes (granulés anti-chocs BDH cat. No 33099). Verser quelques millilitres de HNO_3 concentré et commencer à chauffer. Ajouter l'acide nitrique goutte à goutte, en maintenant la solution au seuil de carbonisation initiale. Ne pas laisser le mélange se carboniser, car l'opération prendra beaucoup plus de temps. Il est conseillé de conserver HNO_3 dans une pissette Quickfit de forme conique, dont le goulot est modifié de façon à pouvoir orienter un fin jet d'acide vers le goulot incliné du ballon de Kjeldahl. L'acide est expulsé par pompage avec une soufflante. Quand l'oxydation est terminée, laisser la solution bouillir en dégageant des vapeurs blanches entre 2 ou 3 adjonctions d'eau. Cela permet de supprimer les dernières traces d'acide nitrique. Certains échantillons risquent de mousser brusquement. Garder à portée de main un récipient d'eau froide dans lequel le flacon peut être rapidement refroidi afin d'empêcher les déperditions d'échantillon. Les techniques varient légèrement selon les types d'échantillons et l'expérience enseignera la méthode la plus efficace pour un type donné d'échantillon. Laisser refroidir le digesté, diluer jusqu'à environ 50 ml, laisser redroidir à nouveau, verser dans un flacon jaugé, de 100 ml et porter au trait de jauge. A l'aide d'une pipette propre et bien sèche, ne prélever que 20 ml et les verser dans une bouteille en polyéthylène de 50 ml, cette portion servant aux dosages directs en solution aqueuse de Fe, Cu, Mn, Zn, Sn, etc. Verser les 80 ml restants (ou une petite portion si le dosage direct de Fe a montré que plus de 400 mg de Fe seront présents) dans une ampoule à décantation de 250 ml, en rinçant le flacon avec 2 à 3 ml d'eau. S'assurer que le flacon est à la température ambiante ($25^{\circ}C$). Ajouter 2,0 ml d'une solution aqueuse à 4% p/v, préparée quotidiennement, d'APDC (dithio-rbamate de pyrrolidine ammoniée conservé au réfrigérateur). Mélanger et laisser reposer 2 minutes. Ajouter 10,0 ml de méthyl-4 pentanone-2 (MIBK) à l'aide d'une pipette ou d'un compte-gouttes automatique et agiter pendant 30 secondes. Laisser les couches se séparer et jeter la couche aqueuse. Laver la couche de MIBK avec 10 ml d'eau, laisser décanter et jeter la couche aqueuse. Filtrer à travers du papier filtre Whatman IPS imprégné de silicone (afin de supprimer les dernières traces d'eau) dans de petits flacons en polyéthylène. Aspirer le plus rapidement possible la solution cétonique dans la flamme, car l'absorption décroît de façon considérable avec le temps. L'extraction confère deux avantages - (a) concentration, (b) augmentation de la sensibilité AA par aspiration d'un liquide organique à la place de l'eau. Le débit du gaz doit être réglé de façon à compenser le supplément de combustible sous forme de cétone. Entre les échantillons, conserver le tube à essai dans un réservoir de MIBK et effectuer le plus rapidement possible le déplacement du tube entre l'échantillon et le réservoir pour éviter que la flamme s'éteigne (brûler à 3 fentes). Outre la réduction du courant d'acétylène pour compenser le MIBK, travailler dans les conditions standard de flamme définies par Perkin Elmer. Doser le plomb à 283,3 nm, et l'étain à 224,6 nm.

De plus amples renseignements sur l'étain dans les conserves alimentaires, reproduits ci-après, ont été communiqués par le Royaume-Uni en réponse à une demande du Comité du Codex sur les additifs alimentaires (ALINORM 72/12, par. 28).

ETAIN DANS LES CONSERVES ALIMENTAIRES

Le Comité des normes alimentaires a examiné et adopté un rapport de son Sous-Comité de la contamination métallique sur les limites de l'étain dans les conserves alimentaires. Le texte du rapport est le suivant: -

1. L'étain n'a pas de fonction physiologique connue et sa présence dans l'alimentation humaine est presque entièrement due à l'emploi des feuilles d'étain pour envelopper les aliments et, plus particulièrement, des boîtes de conserve en fer blanc.
2. La corrosion des boîtes de conserve en fer blanc dépend d'un certain nombre de facteurs, qui ont été étudiés de façon approfondie par Morris et Bryan [Department of Scientific and Industrial Research, Food Investigation Board, Special Report No. 40 (1931) and Special Report No. 44 (1936)]. Ces facteurs sont notamment la présence d'air dans l'espace libre de la boîte, l'acidité (pH) du contenu et la présence ou l'absence de sels de fer.
3. La coloration rouge ou pourpre des fruits autres que les tomates peut être affectée par le fer blanc et des plaques bleues ou violettes peuvent apparaître à la suite d'une combinaison de l'étain avec la matière colorante du fruit. Une très petite quantité d'étain peut troubler la bière.
4. En 1908, Buchanan et Shryver ont examiné un grand nombre de conserves alimentaires et ont constaté que, même avec les méthodes de conserverie appliquées à l'époque, des

concentrations d'étain supérieures à 2 grains par lb. (286 parties par million) étaient inhabituelles et inutiles. Leur rapport a été publié par le Local Government Board et cette limite a généralement été admise.

5. En 1937, un rapport d'Adam et Horner sur "The Tin Content of English Canned Fruits and Vegetables" a été publié dans le Journal of the Society of Chemical Industry (septembre 1937). Les chercheurs ont fondé leurs résultats sur des analyses effectuées sur une période de dix ans. Ils ont constaté que, lorsqu'on utilisait des boîtes vernies, la teneur en étain des produits en conserve dépassait rarement 40 parties par millions (ppm).

Dans les boîtes de conserves ordinaires, une quantité supérieure d'étain risque d'être absorbée, notamment par les asperges, la rhubarbe, le poisson à l'huile et les aliments traités à l'anhydride sulfureux ou renfermant du sel. Il est rare, toutefois, que cette quantité dépasse de beaucoup 2 grains par lb. (286 ppm).

6. Les chiffres fournis par les représentants du Tin Research Institute et de la Metal Box Company confirment que, d'une façon générale, le désétamage est très réduit par l'emploi des boîtes vernies, mais que les boîtes de conserve ordinaires sont préférées pour certains fruits et légumes; notamment, le bombage des boîtes dû à la présence d'hydrogène est moins susceptible de se produire quand des aliments acides sont conservés dans des boîtes simples plutôt que dans des boîtes vernies.

7. La présence excessive d'étain dans les viandes en conserve a été attribuée à une longue durée d'entreposage. La teneur en étain des conserves alimentaires peut augmenter lorsque la boîte est ouverte et que l'aliment reste exposé à l'air dans la boîte. On a constaté que le fromage enveloppé dans des feuilles de fer blanc renfermait d'importantes quantités d'étain et était décoloré, mais cet inconvénient a été évité grâce à la publication en 1948, par la British Standards Institution, d'une norme exigeant que les feuilles de fer blanc soient recouvertes sur leurs deux faces d'un revêtement protecteur.

8. Pour autant qu'on le sache, la limite officielle de 2 grains par lb. (286 ppm) d'étain dans les aliments a donné des résultats satisfaisants et l'on ne peut citer pratiquement aucun cas d'intoxication dû à une teneur excessive en étain des conserves alimentaires. Nous estimons qu'une limite devrait être fixée, car une forte teneur en étain dans les aliments serait contraire aux bonnes pratiques commerciales et pourrait nuire à la santé. En raison des améliorations apportées aux techniques de mise en conserve depuis 1908, date à laquelle a été recommandée la limite officielle, nous préconisons le chiffre de 250 ppm. En attendant de disposer de renseignements toxicologiques plus précis, nous jugeons inutile de rendre cette limite obligatoire.

9. Nous ne formulons aucune recommandation à ce stade en ce qui concerne les denrées alimentaires et les boissons non soumises à un procédé de mise en conserve, car les données dont on dispose sont incomplètes. D'après ce que l'on sait, la question n'a un intérêt pratique que dans le cas du sucre demerara, auquel on avait l'habitude d'ajouter du chlorure d'étain en cours de fabrication, afin de stabiliser la couleur du sucre. La Royal Commission on Arsenical Poisoning, qui a établi un rapport en 1903, a déclaré - avis que nous partageons - que le chlorure d'étain (sel pouvant contenir de l'arsenic comme impureté) constituait une substance d'ajout dangereuse et inutile. Depuis, cette pratique a été dans l'ensemble abandonnée et les sucreries - à l'exception d'une seule - emploient désormais du chlorure titaneux ou des colorants artificiels à la place du chlorure d'étain. Les raffineries britanniques ne font pas usage de chlorure d'étain et toute trace d'étain se trouvant en présence dans les soft sugars (morceaux) et le sirop épuré ne peut provenir du sucre brut.

ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Nous communiquons le complément d'information ci-après en réponse au document CL 1972/16 demandant des renseignements supplémentaires sur la teneur en plomb et en étain des jus de fruits en conserve. Pour l'instant, les Etats-Unis (Département de l'Agriculture) n'ont à soumettre aucune donnée complémentaire sur les concentrations d'étain. Nous rappelons qu'avant la neuvième session du Groupe mixte d'experts de la normalisation des jus de fruits, les Etats-Unis ont communiqué des données sur la teneur en plomb des différents jus de fruits - données qui ont été publiées à l'intention du Groupe sous la cote CX/FJ - LIM 3, 21 mars 1972.

La National Canners Association des Etats-Unis d'Amérique, en collaboration avec plusieurs autres organisations, s'efforce de rassembler des données sur la teneur en plomb des conserves alimentaires. Dans le cadre de ce programme, des échantillons comparables d'ingrédients à l'état brut et de produits en conserve ont été prélevés, pendant la campagne 1972, dans des conserveries situées dans des emplacements divers, afin d'obtenir des indices sur la quantité de plomb naturellement présente dans les

différents produits, et celle provenant du récipient dans lequel ils sont conditionnés. Les États-Unis disposent actuellement d'un nombre limité de données sur une boisson au raisin et une boisson à l'orange, ainsi que de données un peu plus détaillées sur les jus de tomate. Des échantillons des deux premières boissons ont été prélevés dans le réservoir de la remplisseuse et également après mise en boîte du produit. D'autres échantillons ont été prélevés sur la chaîne de fabrication du jus de tomate immédiatement après pressage des fruits, puis dans le réservoir de la remplisseuse. Des échantillons ont été également prélevés après la mise en boîte. Le jus de tomate et les boissons ont été conditionnés dans des boîtes de fer blanc simples (S) ou vernies (V) de 404 x 700 et analysées après moins de deux semaines d'entreposage. Voici les résultats obtenus:

Produit	Produit brut				Produit en conserve			
	Lieu d'échantillonnage	Ecart	Moyenne	Echantil.	Récipient	Ecart	Moyenne	Echantil.
Boisson au raisin	Remplisseuse	0,01-0,01	0,01	2	V	0,03-0,05	0,03	6
Boisson à l'orange	Remplisseuse		0,00	2	V	0,00-0,03	0,01	6
Jus de tomate	Jus mélangé à l'état brut	0,05-0,29	0,14	6	S	0,04-0,47	0,16	36
	Remplisseuse	0,11-0,20		6				

Les États-Unis d'Amérique disposent également à l'heure actuelle d'une tabulation des résultats d'analyse sur du jus de tomate conditionné en 1969. Les échantillons ont été prélevés dans les principales zones productrices des États-Unis proportionnellement à leur part dans la production nationale d'ensemble. Chaque échantillon est composé de 6 boîtes 303 ou de format analogue, ou de 3 boîtes 404 x 700. Les récipients sont soit des boîtes de fer blanc (parois simples ou vernies) ou de récipients de verre. Les échantillons ont été analysés après 8 à 14 mois d'entreposage. Les résultats sont résumés ci-après:

Produit	Format de la boîte	Parois	Ecart	Moyenne	Echantillons
Jus de tomate	307x512; 312x508; 404x700	S	0,12-0,88	0,36	40
	303x406; 307x512; 404x700	V	0,10-0,86	0,38	24
	32%	Verre	0,11-0,62	0,26	10

Les États-Unis (Division of Toxicology, Bureau of Foods) ont fait savoir par la suite, à propos des données déjà soumises au Groupe d'experts sur la teneur en étain des produits en conserve, que tout en reconnaissant que ces données n'étaient pas cohérentes et qu'il y avait de grandes variations dans les résultats, il apparaissait néanmoins que la teneur en étain pouvait dépasser 200 ppm dans les aliments acides. La Division of Toxicology (Bureau of Foods) est d'avis qu'une concentration maximale d'étain de 250 ppm dans les aliments en conserve acides présente les garanties nécessaires d'innocuité et est satisfaisante du point de vue technologique.

NATIONAL CANNERS ASSOCIATION (États-Unis)

Le tableau 7 ci-dessous indique les teneurs en plomb relevées dans les jus de tomate à la suite d'une enquête entreprise par la National Canners Association. Les jus de tomate avaient été conditionnés en 1969 et les échantillons ont été prélevés dans les principales zones de production proportionnellement à la part qu'elles occupent dans l'ensemble de la production nationale. Chaque échantillon était constitué de 6 boîtes No. 303 ou format analogue, ou de 3 boîtes de 46 onces. Les échantillons ont été analysés après 8 à 14 mois d'entreposage.

Les échantillons ont été calcinés selon la méthode décrite plus loin. Les dosages du plomb ont été effectués sur des jus originaires des États de l'est et du centre-ouest, par analyse polarographique avec un polarographe PAR 174. Les détails de la méthode sont indiqués plus loin. La teneur en plomb des jus originaires des États de l'ouest a été déterminée par la méthode d'absorption atomique à l'aide d'un instrument pour absorption atomique Perkin-Elmer modèle 305.

Tableau 7

Teneur en plomb du jus de tomate conditionné en 1969
 (Données communiquées par la National Canners Association, Etats-Unis)
VERRE (32 onces)

<u>Est et centre-ouest</u>		<u>Ouest</u>	
<u>Echantillon</u>	<u>Plomb(ppm)</u>	<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>
29	0.17	46	0.37
59	0.26	122	0.49
91	0.15		
93	0.14		
95	0.13		
97	0.18		
99	0.11		
101	0.62		
Moyenne	0.22		
Ecart type	0.168		

Moyenne (récipient
 entièrement en verre) 0.26
 Ecart type 0.175
 Intervalle 0.11 - 0.62

BOITE VERNIE (46 onces)

Est et Centre-ouest

<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>
3	0.21
11	0.41
15	0.19
17	0.22
21	0.14
23	0.20
25	0.13
27	0.20
31	0.36
33	0.35
41	0.10
43	0.64
47	0.47
57	0.58

<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>
61	0.26
67	0.55
71	0.83
79	0.28
81	0.34
83	0.28
125	0.66
129	0.86
Moyenne	0.38
Ecart type	0.223
65 303 (18 oz.)	0.39
9 #2	0.49
Moyenne (boîtes entièrement vernies)	0.38
Ecart type	0.215
Intervalle	0.10-0.86

BOITE NON VERNIE (46 onces)

<u>Est et centre-ouest</u>		<u>Ouest</u>	
<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>	<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>
5	0.55	34	0.51
7	0.51	36	0.49
13	0.19	38	0.48
37	0.39	40	0.57
39	0.27	42	0.61
45	0.27	44	0.44
49	0.17	48	0.41
51	0.17	50	0.43
53	0.13	52	0.44
55	0.27	54	0.39
63	0.16	56	0.58
69	0.16	86	0.41
73	0.41	88	0.31
75	0.15	90	0.31
77	0.25	92	0.34
85	0.51	94	0.34
87	0.12	96	0.30
89	0.32	100	0.27
103	0.12	110	0.31
105	0.27	112	0.27
107	0.35	114	0.33
109	0.13	116	0.34
111	0.23	120	0.44
		Moyenne	0.40
		Ecart type	0.097

<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>	<u>Echantillon</u>	<u>Plomb (ppm)</u>
113	0.20		
117	0.53		
119	0.46		
121	0.17		
123	0.50		
127	0.42		
131	0.56		
133	0.50		
135	0.29		
137	0.72		
139	0.88		
141	0.15		
115 (24 oz.)	0.18		
Moyenne	0.33		
Ecart type	0.187		
Intervalle	0.12-0.88		
Moyenne (toutes les boîtes non vernies)			0.36
Ecart type			0.156
Intervalle			0.12-0.88
Moyenne pour tous les échantillons			0.36
Ecart type			0.166
Intervalle			0.10-0.88

Des données supplémentaires sur la teneur en plomb de différents jus de fruits et boissons ont également été communiquées par la National Canners Association (Etats-Unis). Ces données ont été reproduites dans le document CX/FJ - LIM 3 (21 mars 1972) et figurent ci-après au tableau 8.

TABEAU 8

Teneur en plomb de différents jus de fruits et boissons

Méthodes d'analyse inconnues

(données communiquées par le National Canners Association, Etats-Unis)

<u>Produit</u>	<u>Dimension de la boîte</u>	<u>Parois</u>	<u>Age</u>	<u>Plomb (ppm)</u>
Jus de pomelo	202 x 314	simples	23 mois	0,54; 0,29
	#2	"	conditionnement 1970	0,1; 0,1; 0,1
	46 oz.	"	"	<0,1; 0,1; 0,2
	-	"	-	0,72
	-	vernies	-	0,43
Jus de pomme	202 x 308	vernies	22 mois	0,37; 0,15; 0,24
Jus de prune	202 x 308	"	24 "	1,84; 0,97; 1,51
"	211	"	conditionnement 1969	0,8
"	211	"	conditionnement 1970	0,1
"	211	simples	conditionnement 1969	<0,1
Jus d'orange	202 x 314	"	22 mois	0,67; 0,47; 0,35
"	#2	"	conditionnement 1970	0,2; 0,1; 0,1
				0,2; 0,4; 0,1
Jus d'ananas	211	simples	conditionnement 1970	0,1; 0,2; <0,1
"	46 oz.	"	conditionnement 1969	0,2
"	#2	"	"	0,2
"	#2	"	conditionnement 1970	0,25
"	211	"	"	0,30
"	Buffet	"	conditionnement 1969	0,35
Nectar de poire	202 x 308	simples	20 mois	0,54; 0,39; 0,31
"	211	"	conditionnement 1970	0,1; 0,1; 0,2
Nectar d'abricot	29 oz.	"	"	0,2; <0,1; 0,1
Nectar de pêche	211	"	"	0,2; <0,1; <0,1
Jus d'orange- pomelo	46 oz.	simples	conditionnement 1969	0,3; 0,2; 0,1
"	#2	"	conditionnement 1970	0,2; 0,1; 0,2
Jus d'ananas- d'orange	46 oz.	simples	conditionnement 1970	0,1; 0,1; 0,1
Jus de tomate	#300	vernies	"	0,9; 0,7; 1,2
Boisson à la pomme	46 oz.	vernies	conditionnement 1970	0,2; <0,1; 0,1
Boisson au raisin	202 x 306	vernies	20 mois	0,16; 0,08; 0,21
"	46 oz.	"	conditionnement 1970	<0,1; <0,1; 0,1
Boisson à la cerise-ananas	46 oz.	vernies	conditionnement 1970	0,1; <0,1; 0,2
Boisson à l'orange	46 oz.	vernies	"	<0,1; 0,1; 0,1
Boisson à l'oran- ge-abricot	46 oz.	vernies	conditionnement 1970	0,1; 0,9; 0,2
Boisson à l'ana- nas-abricot	46 oz.	vernies	conditionnement 1970	0,1; 0,1; 0,1
Boisson à l'ana- nas-pomelo	211	vernies	conditionnement 1970	<0,1; <0,1; 0,1
Boisson à l'ana- nas-poire	46 oz.	simples	conditionnement 1970	<0,1; <0,1; 0,2
Boisson à l'ana- nas-pomelo rose	46 oz.	simples	conditionnement 1970	0,1; <0,1; <0,1

National Canners Association, Etats-Unis d'Amérique

Méthode de minéralisation

Peser 25 g de chaque échantillon dans des capsules en porcelaine. Calciner les échantillons sous une lampe à infrarouges et les introduire dans un four à moufle préalablement chauffé à 200°C. Elever lentement la température jusqu'à 500°C. Laisser calciner pendant une nuit. S'il reste une importante quantité de carbone, humecter les cendres avec de petites portions (1 ml) d'eau déionisée, sécher sous des lampes à infrarouges et placer à nouveau dans le four à 200°C. Porter lentement la température à 500°C et laisser calciner pendant une nuit. Les cendres ainsi obtenues devraient

être relativement exemptes de carbone.

Retirer les capsules du four et laisser refroidir à la température ambiante. Humecter les cendres avec une petite portion (1 ml) d'eau déionisée. Ajouter 2 ml d'une solution 1 + 1 d'acide chlorhydrique et chauffer doucement sous une lampe à infrarouges. Filtrer cette solution de cendres dans un ballon jaugé de 25 ml. Laver les parois de la capsule avec environ 2 ml d'eau déionisée et ajouter au filtrat. Rincer avec une autre portion de 2 ml d'HCl 1 + 1 et faire suivre de 3 autres portions de 2 ml d'eau déionisée. Porter au trait de jauge avec de l'eau.

Préparation de l'échantillon

Verser à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution de cendres dans un flacon jaugé de 25 ml, ajouter 7 ml d'une solution d'acide tartrique à 25 pour cent et une quantité suffisante de solution aqueuse saturée de NaOH pour porter le pH à 4,5 à l'aide d'un papier pHdrion à gamme restreinte. Porter au trait de jauge avec de l'eau déionisée.

Polarographier une portion de 20 ml de l'échantillon ainsi préparé en appliquant la technique prévue pour l'instrument PAR modèle 174.

Préparer une courbe d'étalonnage suivant la préparation de l'échantillon ci-dessus de façon à couvrir l'intervalle compris entre 0,06 et 1,50 ppm de plomb. Calculer la concentration de l'échantillon d'après cette courbe.

Mode opératoire

La cuve polarographique PAR Modèle 174 utilise un système à trois électrodes, comprenant une électrode à goutte de mercure Metrohm comme électrode active, une électrode au calomel saturé. Coleman comme électrode de référence et un fil de platine-iridium comme contre-électrode.

Introduire à l'aide d'une pipette 20 ml de l'échantillon préparé dans la cuve polarographique. Désoxygéner l'échantillon avec de l'azote gazeux saturé d'eau de pureté élevée introduit dans la cuve au moyen d'un fil capillaire ou d'une pipette pouvant être jetée après usage. Après un temps de désoxygénation de 10 minutes, élever la pipette au-dessus de la solution et faire passer lentement le gaz à la surface de cette dernière afin d'empêcher la réabsorption de l'oxygène. Former avec soin une goutte de mercure correspondant à 3 divisions du micromètre et appliquer à l'électrode active un potentiel de -0,8 V par rapport à l'électrode au calomel saturé en enclenchant le sélecteur sur la position "cuve extérieure". De la sorte, du plomb se déposera sur la goutte de mercure. Mettre en marche simultanément un chronomètre. Après un temps de dépôt d'une minute et 15 secondes, mettre en route la procédure d'extraction en actionnant le bouton "SCAN". Le potentiel maximum pour le plomb est $-0,52 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$. La hauteur de vague est proportionnelle à la concentration de la solution.

4100 Discussion

Le législateur veut proposer pour le jus de fruit et les boissons alcoolisées des valeurs maximales suivantes (1) :

	As	Pb	Cd	Hg en ppm
Boissons non alcoolisées	0,2	0,3	0,05	0,01
Jus de fruits	0,2	0,2	0,02	0,01

A l'heure actuelle l'office fédéral de la santé conteste des teneurs de l'ordre de 0,1 ppm d'arsenic étant donné que dans ces cas on peut s'attendre à un traitement inadmissible au sens de l'article 2 en liaison avec l'annexe numéro 2 du Règlement relatif aux quantités maximales autorisées en ce qui concerne la protection des plantes. Une teneur de 0,1 ppm d'arsenic peut être considérée comme naturelle (8).

D'autre part, des teneurs de l'ordre de 0,5 ppm de plomb et 250 ppm de Sn ne sont pas contestées jusqu'à présent.

En général, il est permis d'affirmer que la concentration des métaux lourds dans les jus de fruits analysés reste, en principe, en deça de cette limite. Seuls quelques jus en boîtes accusent des teneurs élevées en étain et en plomb qui sont dues cependant à de mauvaises conditions d'emballage et d'entreposage.

D'autre part, les valeurs recueillies dans les ouvrages spécialisés doivent être considérées à la lumière des dispositions légales relatives aux denrées alimentaires en vigueur sur place (aspersion de produits phytosanitaires contenant des métaux lourds -interdiction d'utiliser des récipients cadmiés et contenant du cadmium en vue de la conservation des jus de fruits).

La teneur en arsenic de certains jus d'orange polonais mérite de retenir l'attention. Les valeurs élevées allant jusqu'à 0,67 ppm ne s'expliquent pas et sont de loin supérieures aux limites tolérées. La toxicité de l'arsenic (la forme toxique est l'anhydride/arsénieux As_2O_3) est caractérisée par la dose toxique de 10 - 50 d'anhydride arsénieux (ce qui correspond à 6 - 31 mg d'arsenic). Des doses de 120 mg d'anhydride arsénieux (ce qui correspond à 72 mg d'arsenic) peuvent déjà être mortelles ; en général une dose de 300 mg d'anhydride arsénieux (ce qui correspond à 180 mg d'arsenic) est mortelle. Des doses élevées ne sont pas nécessairement mortelles étant donné que la nausée qu'elles engendrent provoquent des vomissements qui éliminent de ce fait l'arsenic (12).

Lors de l'examen des données indiquées, en particulier des plus anciennes, il faudrait tenir compte de la sensibilité de la méthode d'analyse et des teneurs limites qu'elle permet de déceler.

La méthode de détermination préconisée compte tenu des facteurs temps, coût et exactitude, est spectrophotométrie de l'absorption atomique principalement lorsqu'il s'agit d'analyser un grand nombre d'échantillons. Des jus de fruits représentatifs sont actuellement analysés grâce à cette méthode (en particulier la spectrophotométrie de l'absorption atomique sans flammes) à l'Institut de la technologie des denrées alimentaires - technologie des fruits et légumes.

Les résultats disponibles jusqu'à présent en ce qui concernent le plomb et le cadmium montrent que les valeurs maximales proposées ne sont pas atteintes. Seuls les jus de raisins (bleu et blanc) accusent une teneur légèrement supérieure en plomb comparativement aux autres jus de fruits mais qui est encore acceptable.

La partie II du présent rapport est consacré aux travaux expérimentaux.

4200 Littérature

1. Anon.
Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination
für 1974
Tagesztg. f. Brauerei 70 (147), 897 (1973)
2. BIELIG, H.J.
Privatmitteilung 1971. FAO - Dokumente
3. BIELIG, H.J. und MIXA, A.
Bestimmung des Bleigehaltes von Säften des Handels mit
Hilfe der Inverspolarographie
Flüssiges Obst 40 (6), 226 - 227 (1973)
4. BOPPEL, B.
Bleigehalt von Lebensmitteln. 2. Bleigehalt von Frucht-
säften, Erfrischungsgetränken und Mineralwässern
Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 153, 345 - 347 (1974)
5. ESCHNAUER, H.
Spurenelemente in Wein und anderen Getränken
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1973
6. JAULMES, P., HAMELLE, G. und ROQUES, J.
Lead in musts and wines
Ann. Technol. 3, 189 - 245 (1960)
Ref. Chem. Abstr. 55, 9776 (1961)
7. KOBAYASHI, J. et al.
Effects of air and water pollution on agricultural products
involving lead, cadmium and zinc, and attributed to a mine
refinery in Annaka City, Gunma Prefecture
Nogaku Kenku 53, (4), 215 - 228 (1971)
Ref. Chem. Abstr. 74, 145 954 (1971)
8. LIST, D.
Privatmitteilung 1974
9. MERANGER, J.C.
Heavy metals content of fruit juices and carbonated be-
verages by atomic absorption spectrometry
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 5 (3), 271 - 275 (1970)
10. VETTER, H. und MÄHLHOP, R.
Untersuchungen über Blei-, Zink- und Fluor-Immissionen
und dadurch verursachte Schäden an Pflanzen und Tieren
Landwirt. Forsch. 24 (3 - 4), 294 - 315 (1971)
11. WALLRAUCH, S.
Blei- und Cadmiumgehalte von Fruchtsäften und Trauben-
mosten
Flüssiges Obst 41 (4), 134 - 135 (1974)

12. WIRTH, W., HECHT, G. und GLOXHUBER, Ch.
Toxikologie- Fibel S. 100 ff.
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1971

Partie II

5000 CALCUL DES TENEURS EN METAUX LOURDS DANS LES JUS DE FRUITS ALLEMANDS

5100 Produits analysés

Les échantillons analysés dans le cadre de la présente étude ont été fournis par des sociétés membres du "Verband der Deutschen Fruchtsaft-industrie" (association des industries allemandes de jus de fruits), par l'intermédiaire de leur association.

Les auteurs remercient l'association des industries allemandes de jus de fruits et ses membres pour leur contribution à la présente étude.

Les firmes ont livré trois échantillons de chacun des produits examinés. Au total 128 échantillons ont été examinés : 123 jus de fruits, 3 jus mères et 2 concentrés. Le tableau ci-dessous illustre la nature des échantillons

Jus de fruits	Nombre des échantillons
Jus de pommes, clair	16
Jus de pommes, trouble	10
Jus d'abricots	1
Jus de poires	1
Jus de pamplemousse	7
Jus de cassis	1
Jus de groseilles noires	20
Jus de cerises	18
Jus d'oranges	14
Jus de raisins bleus	18
Jus de raisins blancs	16
Jus de quetsches	1
<u>Jus mères</u>	
Jus mère de groseilles noires	1
Jus mère de cerises	2
<u>Concentré</u>	
Groseilles noires	1
Cerises	1
	<u>128</u>

Tableau 1 : Echantillons pour les analyses en vue de déterminer les teneurs en métaux

Les jus de fruits analysés sont des jus de fruits habituellement vendus dans le commerce à l'exception de trois produits déclarés comme "nectars de fruits pauvres en calories pour diabétiques". En ce qui concerne ces jus les firmes productrices ont fourni les données faisant l'objet du tableau 2 ci-dessous :

	<u>Nectar de fruits</u>		
	Pamplemousses	Cerises	Oranges
Hydrates de carbone digestibles (g/100 g)	4,6	4,5	3,8
Hydrates de carbone difficiles à digérer (g/100 g)	2,6	3,0	2,4
Fructose ajouté (g/100 g)	1,9	2,4	1,7
Fructose total (g/100g)	3,3	2,9	2,6
Saccharine (mg/100 g)	30	40	50
Cal. dans 100 g	20	20	18
1 BE contenu dans g	460	400	500
Vitamine C ajoutée (mg/l)	300	300	300

Tableau 2 : Composition des trois nectars analysés

Les échantillons ont été fournis au mois d'octobre et de novembre 1973.

Dans certains cas l'on ne connaît rien de l'origine des échantillons ni de la matière première utilisée en vue de leur fabrication. Toutes les données connues concernant l'origine sont reproduites dans les tableaux relatifs aux teneurs en métaux lourds.

117 des échantillons analysés étaient contenus dans des bouteilles en verre, tandis que 11 se trouvaient dans des emballages Hypa. Des détails concernant la nature et l'importance de l'emballage ainsi que la couleur des bouteilles (blanc, brun, vert) sont fournies dans les tableaux relatifs en teneur en métaux lourds.

Les échantillons ont été entreposés dans des caves obscures à 16° C jusqu'au moment de l'analyse.

5200 Mode opératoire

La méthode utilisée en vue de la détermination des teneurs en métaux lourds dans les échantillons est celle de la spectrophotométrie de l'absorption atomique sans flamme.

La spectrophotométrie de l'absorption atomique sans flamme avec utilisation de la cuvette à tube en graphite est à l'heure actuelle la méthode préconisée en vue de déceler les traces de métaux lourds tant dans le cadre du contrôle de qualité que de l'analyse de l'environnement. Elle permet de déterminer les teneurs en métaux lourds en ppb avec une sensibilité suffisamment élevée et en relativement peu de temps.

Ce procédé n'est cependant appliqué que depuis 1970. C'est la raison pour laquelle dans le domaine de l'analyse des denrées alimentaires on ne trouve jusqu'à présent que peu d'ouvrages qui font état de l'application de cette méthode, principalement en vue de la détermination du plomb.

Le mode opératoire décrit dans la présente étude en vue de déterminer la teneur en arsenic, en plomb, en cadmium et en mercure dans les jus de fruits a dû par conséquent être réexaminé en profondeur. Il en va de même pour les travaux préparatoires, en particulier en ce qui concerne les attaques.

En ce qui concerne l'analyse de l'arsenic et du mercure on se heurte à des difficultés particulières compte tenu de la grande fluidité de ces éléments mais ces difficultés ont pu être résolues grâce à l'utilisation d'une lampe à décharge sans électrodes (pour l'arsenic) et à l'application de la méthode à vapeur froide pour la détermination du mercure.

En ce qui concerne les instruments utilisés il est permis de lire que la méthode répond aux techniques d'analyse modernes.

La méthode exacte d'analyse est indiquée pour chaque métal lourd.

Il ne nous reste qu'à mettre l'accent sur le fait que les résultats obtenus doivent être considérés en fonction de la méthode appliquée y compris de la préparation nécessaire des échantillons et qu'ils ne peuvent pas, par conséquent, être comparés sans plus, avec les valeurs obtenues selon d'autres procédés.

Les méthodes décrites ci-après pour l'analyse des métaux lourds dans les jus de fruits sont recommandées pour l'usage général.

5300 Arsenic

Prélèvement d'échantillons :

Les récipients entreposés dans la cave en vue de l'analyse ont été ouverts et 100 ml de jus ont été prélevés.

Préparation pour l'analyse :

Les jus clairs ont pu être analysés directement, les jus trouble, non homogènes, ont dû être "attaqués" avant de procéder à la détermination.

Comme le montre la courbe de décomposition et d'amotisation reproduite dans le tableau 3, la température maximale de décomposition pour l'arsenic se situe aux environs de 900° C. La matrice organique des jus est toutefois détruite lors de l'échauffement à environ 550° C. En cas d'administration directe des jus clairs il a été possible de détruire la matrice organique sans devoir s'attendre à des pertes d'arsenic.

Attaque des jus troubles :

L'attaque a lieu dans un autoclave fourni par la firme Bodenseewerk Perkin-Elmer d'Uberlingen. Cet appareil permet une attaque rapide et sans perte de matière biologique sous pression et à température élevée. L'échantillon analysé est versé dans un vase en teflon avec un acide approprié, enfermé hermétiquement dans un manteau d'aluminium. En chauffant à 160° C au maximum (sur une plaque chauffante en remuant) on crée une pression élevée qui accélère sensiblement l'attaque. Une soupape de sécurité s'ouvre lorsque la pression intérieure est supérieure à 6 atmosphères et empêche de ce fait toute surpression dangereuse.

La figure n° 1 montre l'autoclave tout entier, la figure 2 ses diverses parties. Le joint en forme d'anneau, n° 7, était initialement en viton. Après que l'on se soit rendu compte que le joint en viton transmettait du plomb à la solution d'attaque il a été remplacé par un joint en teflon.

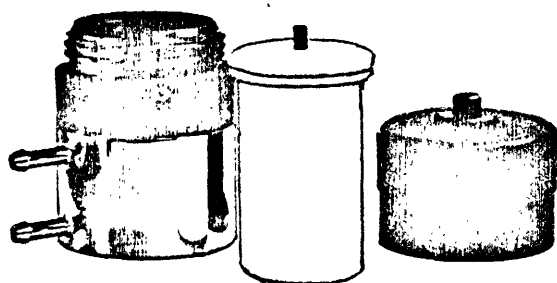


Figure 1 :

Autoclave-1 de la firme
Bodenseewerk Perkin-Elmer à
Überlingen

Exécution de l'attaque :

A l'aide de pipettes Eppendorf, porter 5 ml de jus, 3 ml de 1 n HNO_3 (Tritisol pour la spectrophotométrie de l'absorption atomique, firme E. Merck, Darmstadt) et 3 ml de H_2O_2 (Perhydrol, 30%, firme E. Merck Darmstadt) dans l'autoclave -1, porter la température à 120° C environ et laisser agir pendant 30 minutes environ. Après refroidissement, le liquide clair, incolore est transféré dans un balon jaugé de 30 ml et complété à l'aide d'eau bidistillée à 20° C jusqu'à la marque.

Valeurs à blanc :

Les valeurs à blanc ont été attaquées de la même façon que les valeurs mesurées ; de l'eau bidistillée au lieu de jus a été ajoutée à la solution d'attaque.

Taux de correspondance des attaques :

1 ml d'une solution qui contenait 1 ppm d'arsenic a été attaqué comme décrit ci-dessus à l'aide de 3 ml de 1 n HNO_3 et 3 ml de H_2O_2 à 30%. Après dilution à 20 ml la solution contenait 0,05 ppm d'arsenic. Cette solution a été analysée et les valeurs obtenues ont été comparées avec celles résultant d'un même mélange sans attaque. Le taux ainsi retrouvé s'élevait à 97,5 %.

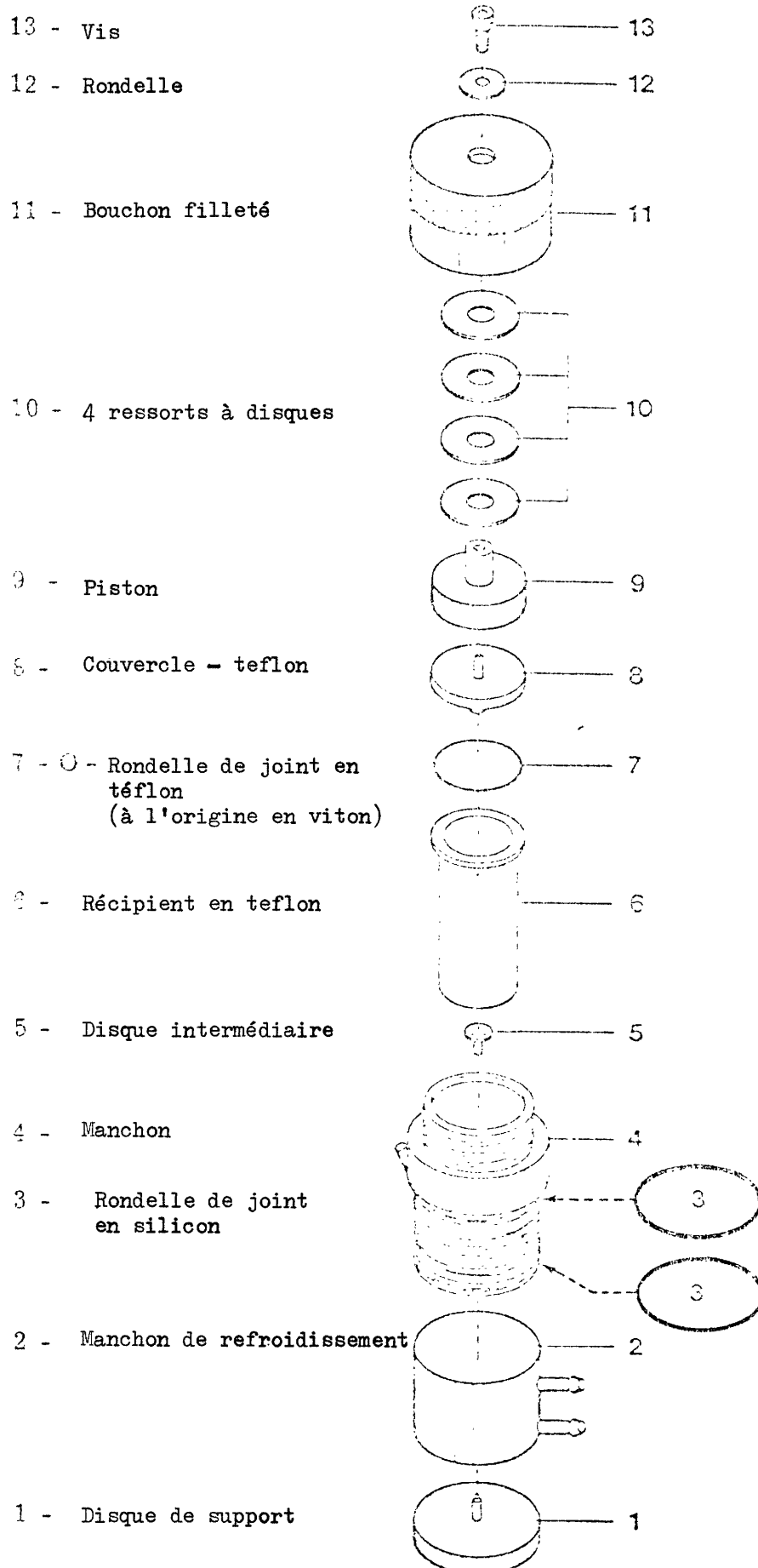


Tableau 2 : Parties de l'autoclave -1 de la firme Bodenseewerk Perkin-Elmer à Überlingen

Dans tous les travaux la plus grande propreté est de rigueur. Tous les instruments utiles y compris les parties en téflon de l'autoclave ont été soigneusement lavés à l'aide d'Extran liquide (firme E. Merck, Darmstadt) et nicks plusieurs fois à l'eau bidistillée avant l'emploi.

Détermination :

La détermination de la teneur en arsenic a eu lieu selon la méthode de l'absorption atomique sans flamme. Les instruments utilisés à cet effet étaient le spectrophotomètre de l'absorption atomique, modèle 300 avec compensateur au deutérium permettant de déterminer la ligne de base et la cuvette à tube en graphite HGA 72 de la firme Bodenseewerk Perkin-Elmer Überlingen/lac de Constance. La source lumineuse est assurée par une lampe de décharge sans électrode pour l'arsenic (lampe ED) et un générateur à haute fréquence de cette firme nécessaire à son fonctionnement. Les lampes ED sont recommandées par la firme Perkin Elmer en vue de la détermination des éléments tels que l'arsenic, le cadmium, le sélénium, le tellure au lieu des lampes à cathodes creuses (lampes HK) généralement utilisées. Elles sont en général au moins 10 fois plus puissantes que les lampes HK et assurent une meilleure sensibilité grâce à leur plus grande netteté spectrale ; elles permettent de ce fait d'améliorer considérablement la capacité de l'analyse.

Les signaux obtenus ont été enregistrés par un enregistreur Perkin Elmer modèle 56, pleine déviation en 0,5 sec.

Préparation de la solution de base d'arsenic :

Une solution standard As_2O_5 (standards de E. Merck, Darmstadt pour la spectrophotométrie de l'absorption atomique) a été complétée à 1 litre à l'aide d'eau bidistillée. Cette solution contient 1.000 ppm d'arsenic. La solution utilisée en vue de l'analyse contenant 0,5 ppm d'arsenic a été fabriquée, au moyen d'une dilution appropriée, avec 0,1 n de H_2SO_4 .

Pour pouvoir dégager les conditions de travail les plus favorables pour les déterminations de l'arsenic, on a établi la courbe de décomposition et d'atomisation de l'arsenic (voir figure 3). La température maximale de décomposition trouvée était de $900^{\circ}C$ et la température maximale d'atomisation de environ $2600^{\circ}C$. La courbe de décomposition a été établie avec 0,5 ppm d'arsenic dans 0,1 n de H_2SO_4 et dans du jus de fruit. On n'a pas pu constater de différence ; de même l'utilisation de As_2O_3 a donné lieu à des courbes identiques.

Pour la détermination de l'arsenic les quantités figurant dans le tableau ci-dessous ont été versées dans un récipient à l'aide de pipettes Eppendorf, en vue d'être mélangées.

Echantillon	Liquide d'attaque	Addition d'acide 0,1 n HNO ₃	Addition d'arsenic 1 ppm dans 0,1 n HNO ₃	Volume total
1	500 μ l	500 μ l	-	1 ml
2	500 μ l	470 μ l	30 μ l	1 ml
3	500 μ l	450 μ l	50 μ l	1 ml

Cinquante ml de ce mélange ont été versés dans la cuvette à tube en graphite et analysés selon un programme de travail établi. Dans le cas de jus analysés directement, la solution analysée était du jus de fruits ; en ce qui concerne les jus attaqués, c'est la solution d'attaque qui a été versée dans la cuvette à tube en graphite au lieu du jus de fruit. Dans ces cas il a fallu tenir compte d'un facteur de dilution de 4.

Le programme de travail mis au point sur le filtre de contrôle "Power Supply for Graphite Furnace" apport d'énergie pour four au graphite" est indiqué au tableau 3

Arsenic	Durée sec.	Digit	Temp. °C.	Taux d'accroissement	Digit	Durée °C.
Échage	60/20 μ l 120/50 μ l	36	100			
Décomposition thermique	30	56	200			
Décomposition progressive			900	5	183	
Décomposition isothermique						
Atomisation	10	860	2600			
Volatilisation	10	900	2660			

Remarques : Lampe ED 7,5 watt, λ \approx 193,7 nm
 Largeur de la fente 7 Å
 Gaz de protection pour la cuvette à tube en graphite
 Argon 1,5 - 1,7 l/min (fixé)
 Enregistreur 5mV (Range) vitesse 5 mm/min ou 10 mm/min
 Quantité des échantillons : 50 μ l ou 20 μ l
 Pour tous les jus on a utilisé le "Gasstop" et le compensateur D₂

Tableau 3 : Programme de travail pour l'arsenic

Pour établir des données concernant l'exactitude de la méthode de mesure, on a calculé une déviation standard et un coefficient de variation, 11 mesures ayant été effectuées. Il a été calculé que pour une apogée moyenne de courbe de 55,45 mm, la déviation standard et les coefficients de variation sont les suivantes :

$$ds = 1,51$$

$$CV = 2,71 \%$$

La limite de sensibilité a été de 2×10^{-11} g pour une quantité d'échantillon de 20 μ l pour le modèle 300. La firme productrice indique pour une quantité d'échantillon de 100 μ l 0,2 ppb pour limite de sensibilité, mesurée à l'aide de l'appareil 503.

Analyse des résultats :

Les apogées de courbe décrites par l'enregistreur ont été mesurées et analysées selon la méthode de l'addition. Ce mode d'analyse tient compte des matrices différentes des divers jus et c'est la raison pour laquelle on l'a utilisé en vue de l'analyse à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Lors de l'analyse directe des jus, on n'a pas utilisé de valeur à blanc étant donné que l'acide sulfurique est exempt d'arsenic dans les quantités utilisées en vue de la détermination de l'arsenic c'est-à-dire qu'il n'a pas donné d'apogée. La valeur à blanc obtenue au moyen des jus attaqués a été supprimée de la valeur des mesures.

Un exemple d'analyse est reproduit à la figure 4.

Résultats :

Les résultats des déterminations de l'arsenic sont groupés dans les tableaux 4 à 12. Dans ces tableaux on trouve également des données concernant l'emballage selon sa nature, sa couleur et le contenu du récipient. Lorsque les firmes nous ont donné des renseignements concernant l'origine de la matière première, elles ont été jointes aux tableaux ; en outre, nous avons indiqué si les jus provenaient de matières premières fraîches ou de concentrés.

Le tableau 13 groupe encore une fois brièvement tous ces résultats.

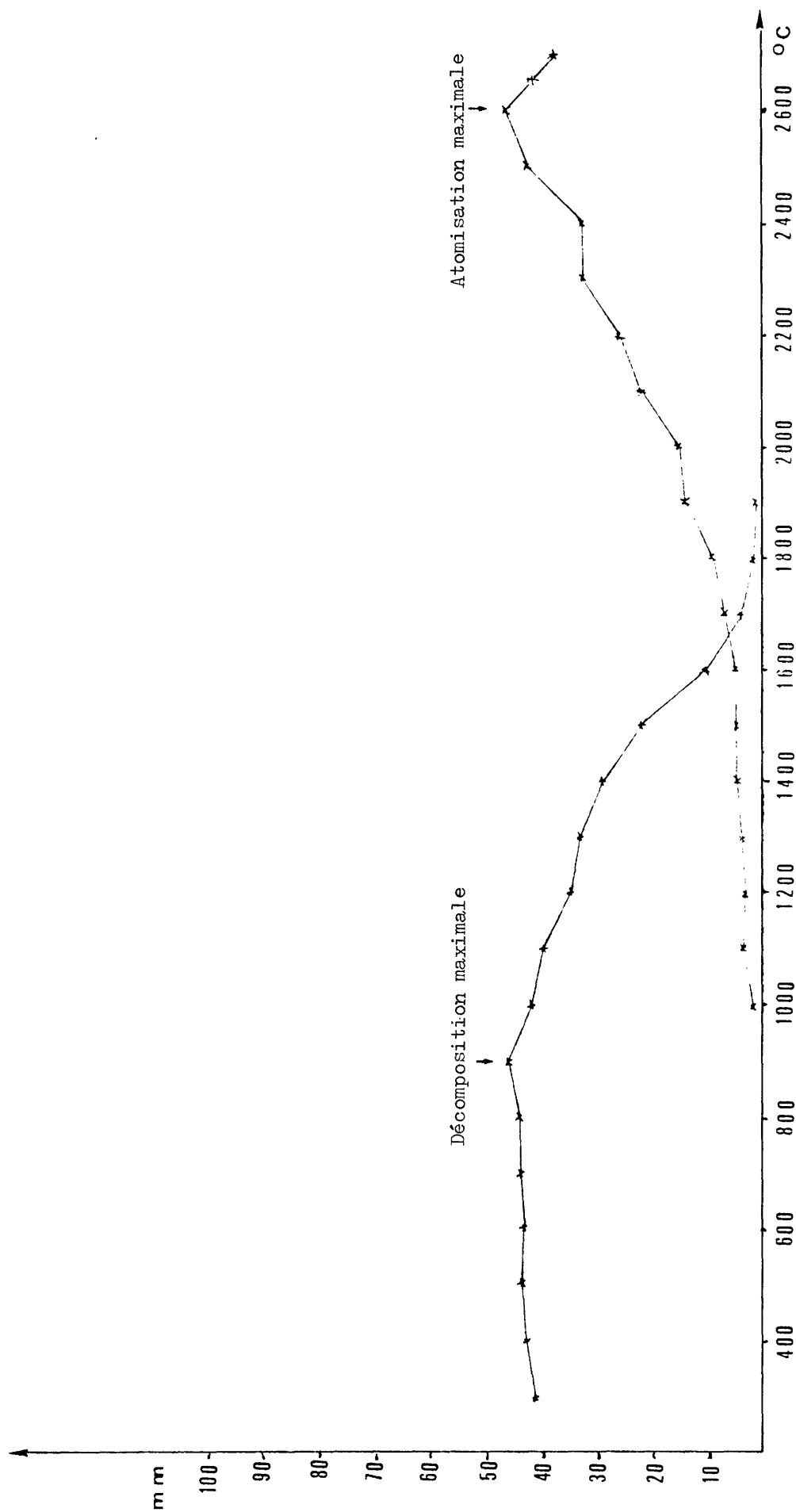


Figure 3 : Courbe de décomposition et d'atomisation de l'arsenic

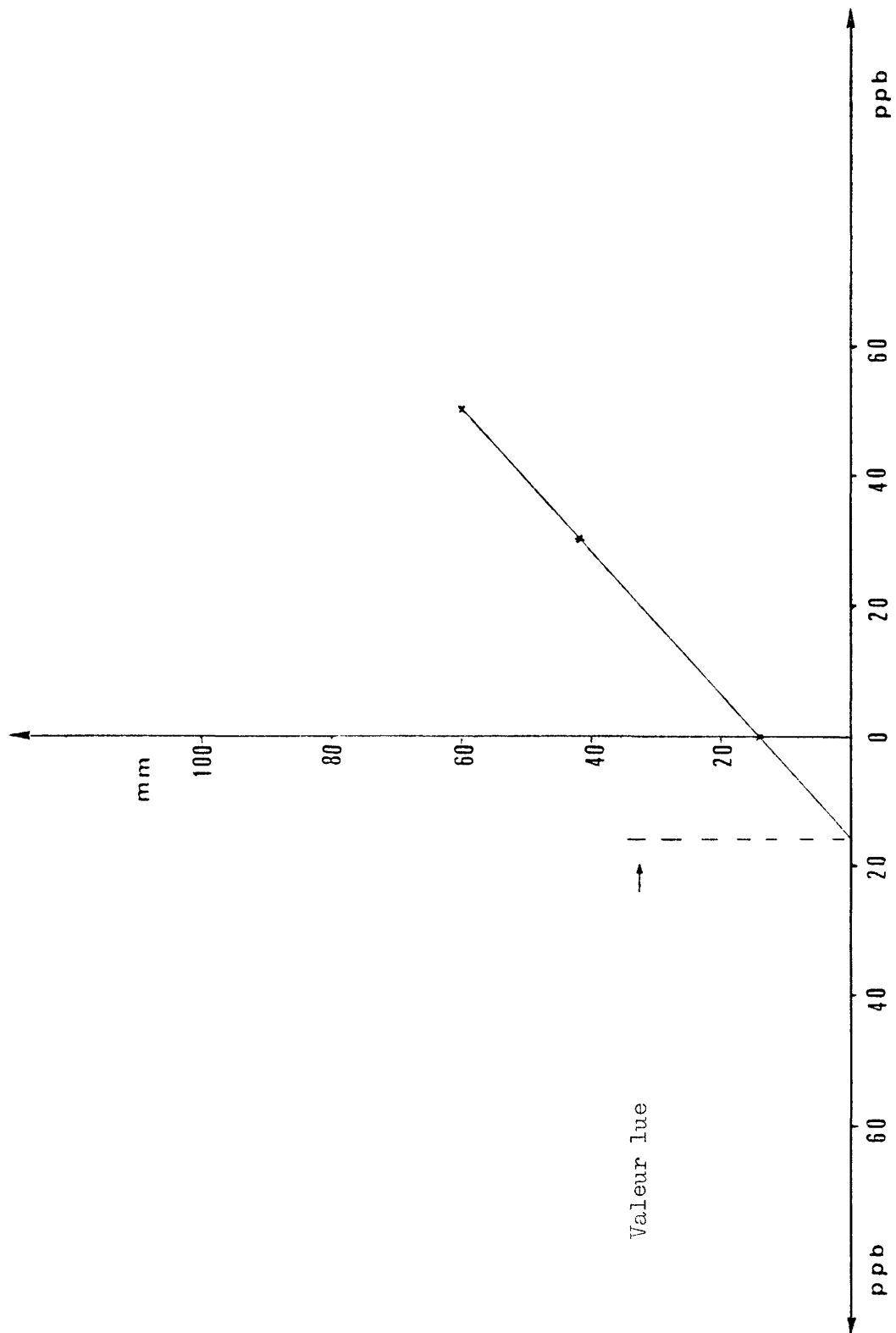


Figure 4 : Représentation graphique de la méthode d'addition

Type de jus : jus de pomme , clair

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	20	Bouteille	brune	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
2	18	Bouteille	verte	0,7 l	Württemberg/Vallée du Rems	n
3	18	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	k
4	28	Bouteille	brune	0,7 l	inconnue	n
5	34	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	n
6	24	Bouteille	brune	0,7 l	RFA (Altes Land et Kehdingen)	n
7	24	Bouteille	brune	0,7 l	Württemberg	k
8	31	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
9	24	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne (Basse-Saxe)	-
10	28	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	n + k
11	22	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne du Nord	-
12	20	Bouteille	blanche	0,7 l	Baden-Württemberg	n
13	24	Bouteille	brune	0,7 l	Württemberg	n
14	28	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	n
15	36	Bouteille	verte	0,7 l	RFA (Odenwald et Palatinat)	n + k
16	20	Bouteille	blanche	0,7 l	inconnue	-
Valeur moyenne	25,0				k = provenant de concentré	
Valeur maximale	36				n = matière première fraîche	
Valeur minimale	18				- = non connue	

Tableau 4 : Teneur en arsenic de jus de pomme clair

Type de jus : jus de pomme, trouble

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	24	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	n
2	18	Bouteille	brune	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
3	21	Bouteille	brune	0,7 l	Württemberg (Vallée du Rems)	n
4	30	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	n
5	16	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne du Nord	n
6	24	Bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	n
7	22	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
8	18	Bouteille	brune	0,7 l	RFA(Franconie/Vallée du Neckar)	n
9	18	Bouteille	brune	0,7 l	inconnue	-
10	32	Bouteille	brune	0,7 l	inconnue	-
Valeur moyenne	22,3	n = matière première fraîche				
Valeur maximale	32	- = non connue				
Valeur minimale	16					

Tableau 5 : Teneur en arsenic des jus de pommes troubles

Type de jus : jus de pamplemousse

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	18	bouteille	blanche	1 l	inconnue	k
2	22	"	"	1 l	inconnue	Netar de fruit
3	20	"	"	1 l	Outre-Mer	k
4	28	"	brune	0,7 l	inconnue	k
5	16	"	"	0,7 l	inconnue	k
6	32	"	blanche	1 l	inconnue	k
7	34	"	"	0,7 l	Israël	k
Valeur moyenne	24,3				k = provenant de concentrés	
Valeur maximale	34				- = non connue	
Valeur minimale	16					

Tableau 6 : Teneur en arsenic des jus de pamplemousses

Type de jus : Jus divers (un échantillon pour chacun d'eux)

Abricots	26	emballage Hypa		0,7 l	Italie (Piémont/Tirol du Sud)	-
Poires	32	"		0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
Cassis	20	"		0,7 l	Allemagne (Lac de Constance/ Plaine du Rhin)	-
Quetsches	30	"		0,7 l	Allemagne (Bühl)	-

Tableau 7 : Teneur en arsenic de divers jus

Type de jus : Groseilles noires

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	20	bouteille	brune	0,7 l	Allemagne	n
2	34	"	blanche	0,7 l	inconnue	-
3	31	"	brune	0,7 l	RFA (vallée du Main)	n
4	12	"	brune	0,7 l	Baden-Württemberg (Vallée de Rems)	n
5	21	"	verte	1 l	Autriche	Jus mère
6	116/kg	"	blanche	0,2 l	RFA (Bavière)	Concentré
7	28	"	brune	0,2 l	inconnue	n
8	40	"	blanche	0,7 l	Allemande/polonaise	Produit semi- préparé
9	32	"	brune	0,7 l	Allemande/territoire du Rhin et du Main	n
10	14	"	brune	0,7 l	Allemagne	n
11	20	"	brune	0,7 l	Pologne	n
12	22	"	brune	0,7 l	Württemberg	n
13	20	emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Allemande (Lac de Constance/ plaine du Rhin)	-
14	20	bouteille	brune	0,7 l	Allemande (Franconie/Vallée) du Neckar	n
15	22	"	brune	0,7 l	Allemande (Basse Saxe)	-
16	26	"	brune	0,7 l	Allemande (Lac de Constance)	n
17	16	"	brune	0,7 l	Pologne	-
18	24	"	blanche	0,7 l	inconnue	-
19	22	"	brune	0,7 l	allemande (Württemberg)	n
20	30	"	brune	0,7 l	inconnue	n
21	21	"	brune	0,7 l	allemande	n
22	28	"	blanche	0,7 l	allemande (Palatinat)	n
Valeur moyenne	24,0 (sans concentré)				n = provenant de matières premières fraîches	
Valeur maximale	40				- = non connue	
Valeur minimale	12					

Tableau 8 : Teneur en arsenic des jus de groseilles noires

Type de jus : Jus de cerises

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Emballage			Origine	Remarque
		Nature	Couleur	Volume		
1	18	bouteille	brune	0,7 l	inconnue	n
2	26	"	blanche	0,7 l	inconnue	-
3	30	"	brune	0,7 l	allemande et grèque	n
4	20	"	brune	0,7 l	Württemberg/Vallée de Rems	n
5	32	"	vert	1 l	Pologne	Jus mère
6	146/kg	"	blanche	0,2 l	Allemande (Bavière)	Concentré
7	21	"	brune	0,2 l	inconnue	n
8	16	"	blanche	1 l	inconnue	Nectar de fruits
9	28	"	blanche	0,7 l	grèque-souale (cerises au vin)	Jus mère
10	24	"	brune	0,7 l	allemande (région du Rhin et du Main)	n
11	34	emballage Hypa	jaune	0,7 l	allemande	n
12	34	bouteille	brune	0,7 l	polonaise	n
13	36	emballage Hypa	aluminium	0,7 l	yougoslave	-
14	20	bouteille	brune	0,7 l	allemande (Basse Saxe)	-
15	34	"	blanche	1 l	allemande (Palatinat)	n
16	18	"	brune	0,7 l	allemande (lac de Constance)	n
17	28	"	brune	0,7 l	Allemagne du Nord	-
18	31	"	blanche	0,7 l	inconnue	-
19	20	"	brune	0,7 l	inconnue	n
20	30	"	brune	0,7 l	inconnue	-
21	26	"	brune	0,7 l	Italie	k
Valeur moyenne	26,3 (sans concentré)	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	36	k = provenant de concentrés				
Valeur minimale	16	- = non connue				

Tableau 9 : teneur en arsenic des jus de cerises

Type de jus : Jus d'oranges

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	42	bouteille	brun	0,7 l	Brésil	k
2	38	"	blanc	1 l	Brésil	k
3	31	"	brun	0,2 l	inconnue	k
4	18	"	blanc	1 l	inconnue	Nectar de fruits
5	30	"	blanc	0,7 l	Brésil	
6	24	"	blanc	0,7 l	Israël	k
7	26	"	brun	0,7 l	Outre-mer	k
8	32	"	blanc	1 l	Outre-mer	k
9	34	"	brun	0,7 l	Espagne e.a.	k
10	24	"	brun	0,7 l	origines diverses	k
11	36	"	blanc	0,7 l	inconnue	k
12	26	"	blanc	1 l	inconnue	k
13	32	"	brun	0,2 l	inconnue	-
14	36	"	brun	0,7 l	inconnue	k
Valeur moyenne	30,6	k = provenant de concentrés				
Valeur maximale	42	- = non connue				
Valeur minimale	18					

Tableau 10 : Teneur en arsenic des jus d'oranges

Type de jus : Jus de raisins bleus

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	42	bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	44	"	brun	0,7 l	inconnue	-
3	36	"	brun	0,7 l	Italie	n
4	41	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	181	"	blanc	0,7 l	Tirol du Sud	n
6	54	"	vert	0,7 l	allemande	n
7	52	"	brun	0,7 l	France	n
8	40	"	brun	0,7 l	France	n
9	56	emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Italie (Méran)	-
10	40	bouteille	brun	0,7 l	France	n
11	50	"	blanc	0,7 l	inconnue	n
12	52	"	brun	0,7 l	inconnue	-
13	30	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
14	36	"	brun	0,7 l	Bulgarie	-
15	40	"	vert	0,7 l	France (Béziers)	n
16	40	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
17	50	"	brun	0,7 l	inconnue	-
18	42	"	brun	0,7 l	France	n
Valeur moyenne	43,8 (sans le n° 5) et à côté du 51,4 (avec le n° 5)	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	181	- = non connue				
Valeur minimale	30					

Tableau 11 : Teneur en arsenic des jus de raisins bleus

Type de jus : jus de raisins blancs

N° crt	Teneur en arsenic As (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	54	bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	56	"	brun	0,7 l	inconnue	-
3	38	"	vert	0,7 l	allemande	-
4	40	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	66	"	blanc	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
6	58	"	vert	0,7 l	Allemagne	n
7	38	"	brun	0,7 l	Italie	n
8	52	"	brun	0,7 l	France	n
9	22	emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Italie (Merano)	-
10	42	bouteille	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
11	30	"	brun	0,7 l	Bulgarie	-
12	22	"	brun	0,7 l	France (Béziers)	n
13	40	"	blanc	0,7 l	inconnue	n
14	46	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
15	38	"	brun	0,7 l	inconnue	-
16	20	"	brun	0,7 l	France	n
Valeur moyenne	41,4	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	66	- = non connue				
Valeur minimale	20					

Tableau 12 : Valeur en arsenic des jus de raisins blancs

Jus de fruits	Echantillon	Teneur en arsenic ppb As
Jus de pommes, clair	16	25,0
Jus de pommes, trouble	10	22,3
Jus d'abricots	1	26
Jus de poires	1	32
Jus de pamplemousses	7	24,3
Jus de cassis	1	20
Jus de groseilles noires	21	24,0
Jus de cerises	20	26,3
Jus d'oranges	14	30,6
Jus de raisins bleus	17	43,8(sans n° 5)
	18	51,4(sans n° 5)
Jus de raisins blancs	16	41,4
Jus de quetsches	1	30

Tableau 13 : Teneur en arsenic (valeurs moyennes) des jus de fruits analysés

Analyse des résultats :

La valeur moyenne des teneurs en arsenic des jus de fruits analysés se situent pour tous les jus de fruits entre 20 et 44 ppb. A la limite supérieure de l'échelle se trouvent les jus de raisins avec 43,8 ppb As (bleus) et 41,4 ppb As (blancs) accusant des valeurs nettement supérieures à celles des autres jus. Un des jus de raisins bleus (n° 5) s'écarte nettement de la série avec une teneur élevée en arsenic (181 ppb) et n'a pas été pris en considération pour le calcul de la valeur moyenne.

Les teneurs en arsenic des deux concentrés analysés étaient élevées. Le concentré de cassis contenait 116 ppb/kg, le concentré de cerises 146 ppb/kg. Dans les deux cas il s'agissait de jus concentrés 6 fois. En cas de dilution pour en faire une boisson il faut s'attendre à une réduction correspondante de la teneur en arsenic ; les jus prêts à être consommés auront une teneur en arsenic de l'ordre de celle des autres jus.

12 des 128 échantillons analysés contenaient 50 ppb ou davantage ; ces 12 échantillons étaient composés de 7 jus de raisins bleus (18 ont été analysés) et 5 jus de raisins blancs (16 ont été analysés).

Exception faite du jus de raisins bleus déjà mentionné c'est un jus de raisins bleus qui a accusé la valeur la plus élevée avec 66 ppb de As.

Dans les ouvrages spécialisés on ne trouve pratiquement pas de valeurs pouvant être comparées avec celles communiquées ici. Reinhard a publié récemment un ouvrage dans lequel il communique les teneurs en arsenic des pommes, de diverses variétés de fruits et légumes et d'une série de vins (1). Reinhard estime qu'une teneur en arsenic de l'ordre de 10 à 30 ppb est naturelle et attribue les valeurs élevées à un traitement chimique.

5310 Teneur maximale recommandée

La loi en République fédérale d'Allemagne prévoit qu'une concentration d'arsenic de 0,1 ppm (= 100 ppb As) ne peut pas être dépassée (en liaison avec la réglementation relative à la protection des végétaux) (2).

Selon les données communiquées par Reinhard et les valeurs que nous avons obtenues par les expériences il semble techniquement possible de fabriquer des jus de fruits d'une teneur en arsenic inférieure à 100 ppb ou 0,1 ppm de As. Il est recommandé par conséquent de fixer cette valeur comme limite supérieure de la teneur en arsenic des jus de fruits.

Le "projet de règlement concernant la contamination de l'environnement" (3) prévoit pour la République fédérale d'Allemagne la fixation des limites supérieures de la teneur en arsenic du jus de fruits à 0,2 ppm (=200 ppb).

Littérature :

- (1) Reinhard, C.
Über das natürliche Vorkommen von Arsen in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft.
Mitteilungsbl. d. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchem. u. gerichtl. Chem. 28 (7), 215-218 (1974)
- (2) Rundschreiben der Gesellschaft Deutscher Chemiker an die Mitglieder der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie vom 11.4.1973. Zitiert bei (1).
- (3) Anon.
Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination für 1974.
Tagesztg. f. Brauerei 70 (147), 897 (1973)

5400 Plomb

Prélèvement d'échantillons :

En vue de l'analyse les récipients entreposés dans la cave ont été ouverts et un échantillon de 100 ml a été prélevé.

Préparation en vue de l'analyse :

Comme pour l'arsenic les jus clairs ont pu être analysés directement tandis que les jus troubles ont dû être attaqués.

La courbe de décomposition pour le plomb (voir fig. 5) montre que la température maximale de décomposition pour le plomb dans les jus de fruits se situe aux environs de 550° C, c.à.d. une température suffisante pour détruire la matrice organique sans qu'il faille s'attendre à des pertes de plomb.

Attaques des jus troubles :

L'attaque se fait dans l'autoclave I -Firme Bodenseewerk Perkin-Elmer, Uberlingen/Bodensee), déjà décrit pour l'arsenic.

Exécution de l'attaque :

4 ml de jus, 5 ml H_2O_2 (Perhydrol, à 30%, Firme E. Merck, Darmstadt) et 2 ml de 1 n HNO_3 (Titrisol pour la spectrophotométrie de l'absorption atomique, Firme E. Merck, Darmstadt) ont été versés dans l'autoclave -1 à l'aide de pipettes Eppendorf et porté à 110 - 120° C pendant 30 minutes environ. Après refroidissement le liquide clair incolore a été transféré dans un ballon jaugé de 20 ml et complété par de l'eau bidistillée à 20° C jusqu'à la marque.

Valeurs à blanc :

Les valeurs à blanc ont été attaquées de la même façon que des valeurs mesurées, de l'eau bidistillée ayant été ajoutée à la solution d'attaque au lieu de jus.

Après diverses tentatives c'est la forme choisie de l'attaque qui se révélait comme étant la plus appropriée.

Taux de correspondance de l'attaque :

L'attaque a été exécutée comme décrit ci-dessus, le jus ayant été toutefois remplacé par une 4 ml de solution de nitrate de plomb contenant 0,5 ppm Ppm de plomb.

20 nl ont été injectés et les valeurs recueillies ont été comparées avec celles obtenues avec un mélange identique sans attaque. Le taux de correspondance calculé s'élevait à 102 %.

Détermination :

La méthode utilisée pour la détermination du plomb est celle de l'absorption atomique sans flamme avec les appareils indiqués au chapitre relatif à l'arsenic. La source lumineuse est une lampe à cathode creuse pour le plomb (longueur d'ondes 283,3 nm).

Fabrication de la solution mère de plomb :

Une solution standard $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Standard pour la spectrophotométrie de l'absorption atomique de la firme E. Merck, Darmstadt) a été complétée à l'aide d'eau bidistillée jusqu'à 1 litre. Cette solution contient 1000 ppm de plomb. La solution utilisée en vue de l'analyse avec 1 ppm de plomb a été fabriquée en procédant à la dilution nécessaire avec 0,01 n HCl.

Pour dégager les conditions de travail les plus favorables en vue des déterminations des teneurs en plomb, on a établi la courbe de décomposition et d'atomisation du plomb dans le jus de fruits (voir fig. 5). La température maximale de décomposition trouvée est de 550° C et la température maximale d'atomisation se situait à 2050° C.

Pour la détermination du plomb les quantités indiquées ci-dessus ont été versées dans un récipient de mélange à l'aide de pipettes Eppendorf.

Echantillon	Quantité de jus	Addition d'acide 0,01 n HCl	Addition de Pb solution 0,1ppm
Jus sans addition de Pb	500 μ l	500 μ l	-
Jus avec addition de Pb	500 μ l	200 μ l	300 μ l
Jus avec addition de Pb 2	500 μ l	-	500 μ l

La quantité analysée chaque fois était de 20 μ l.

Pour les échantillons n'étant pas attaqués le résultat final (l'apogée de la courbe dessinée par l'enregistreur) a été multiplié par deux. En ce qui concerne les échantillons attaqués la valeur correspondante à l'apogée de la courbe a dû être multipliée par 10.

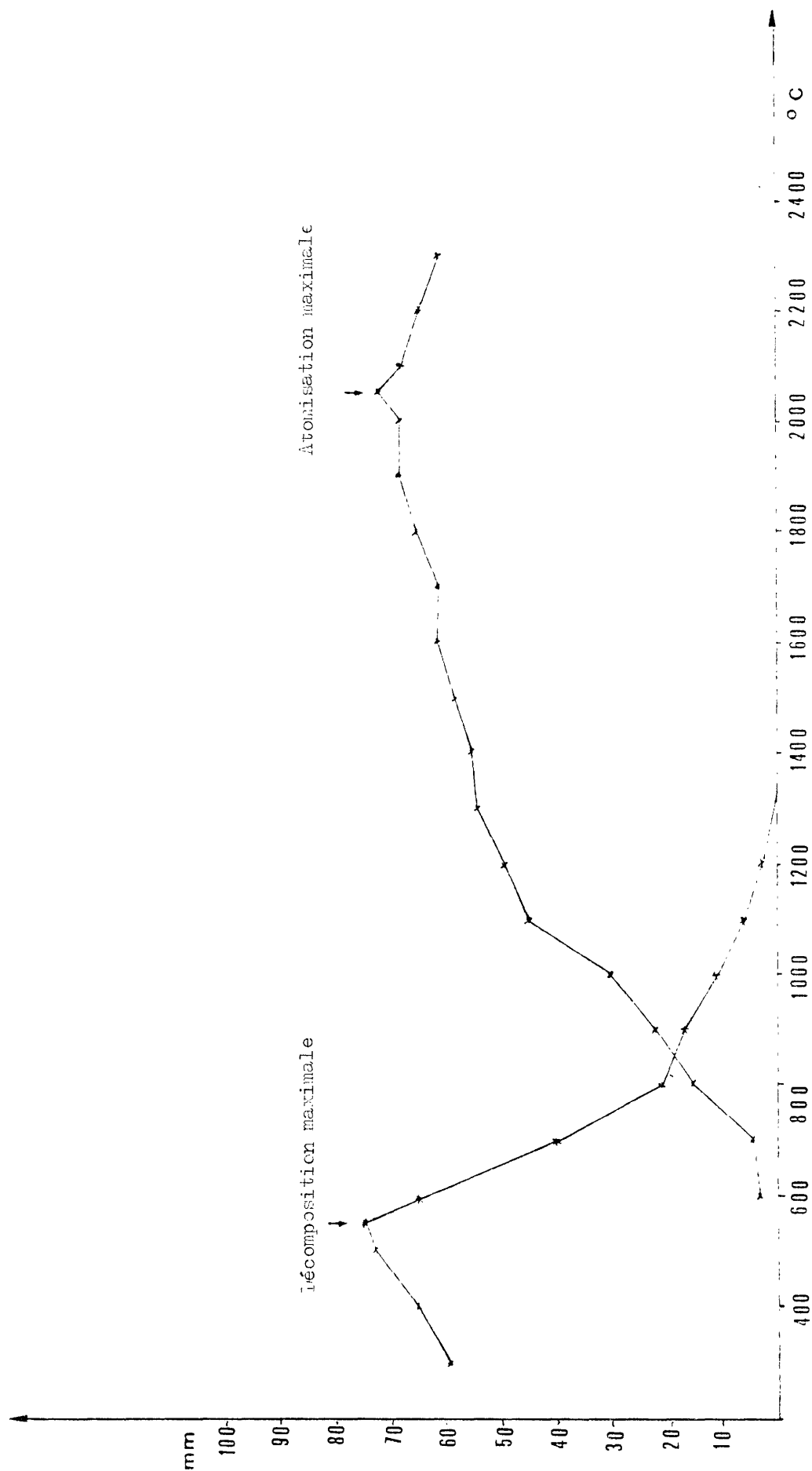


Tableau 5 : Courbe de décomposition et d'atomisation du plomb.

Le programme de travail pour la détermination du plomb est résumé au tableau 14.

Plomb	Durée (sec.)	Digit	Temp. °C.	Taux d'accrois- sement	Digit	Durée ° C.
Séchage	60	35				
Décomposition thermique						
Décomposition progressive				5	116	5,5°C/ sec.
Décomposition isothermique	30	126	550			
Atomisation	10	500	2050			
Volatilisation						
Remarques HK -Lampe à cathodes creuses : 8 m A $\lambda = 283,3$ nm Ouverture de la fente : 7 Å Gaz de protection pour la cuvette à tube en graphite : Argon, 1,5 - 1,7 l/min (fixé) Enregistreur : 5 mV (rouge) : vitesse 10 mm/min ou 5 mm/min Quantité d'échantillon : 20 l Pour toutes les mesures, on a eu recours au "Gasstop" et au compen- sateur D ₂ Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide du compensateur D ₂						

Tableau 14 : Programme de travail pour la détermination du plomb.

Exactitude de la méthode de mesure :

Il a été calculé que pour une apogée moyenne de courbe de 59,8 mm

la déviation standard les coefficients de variation sont les suivantes:

ds = 1,14

CV = 1,9%

Sensibilité :

La firme productrice indique une sensibilité de 2×10^{-12} g Pb.

Les mesures que nous avons effectuées ont permis de déceler des teneurs en plomb de l'ordre de 10^{-9} g Pb ce qui nous a permis de travailler dans un domaine se situant à quelques puissances de 10 au-dessus de la sensibilité indiquée par la firme.

Evaluation des résultats de mesure :

L'évaluation se fait selon la méthode de l'addition comme indiqué en ce qui concerne l'arsenic. Le 0,01 n d'acide chlorhydrique était exempt de plomb ; il n'y a pas lieu de tenir compte de valeurs à blanc lors de l'analyse des jus clairs.

Résultats :

Les résultats des déterminations de plomb sont repris dans les tableaux allant de 15 à 23.

Le tableau 24 résume une fois de plus brièvement les résultats.

Jus de fruits	Echantillons	Teneur en plomb ppb Pb
Jus de pommes, clair	16	40
Jus de pommes, trouble	10	38
Jus d'abricots	1	36
Jus de poires	1	11
Jus de pamplemousses	7	86
Jus de cassis	1	30
Jus de groseilles noires	21	46
Jus de cerises	20	36
Jus d'oranges	14	31
Jus de raisins bleus	18	101
Jus de raisins blancs	16	96
Jus de quetsches	1	15

Tableau 24 : Teneur en plomb (valeur moyenne) des jus de fruits analysés.

Type de jus : Jus de pommes, clair

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarques
1	43	Bouteille	brun	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
2	30	"	vert	0,7 l	Wurtemberg/Vallée du Rems	n
3	49	"	brun	0,7 l	Allemagne	k
4	40	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	76	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
6	15	"	brun	0,7 l	RFA (Altes Land et Kehdingen)	n
7	95	"	brun	0,7 l	Wurtemberg	k
8	12	Emballage Hype	aluminium	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
9	26	Bouteille	brun	0,7 l	Allemagne (Basse-Saxe)	-
10	18	"	brun	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	n + k
11	34	"	brun	0,7 l	Allemagne du Nord	-
12Q	20	"	blanc	0,7 l	Bade-Wurtemberg	n
13	24	"	brun	0,7 l	Wurtemberg	n
14	41	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
15	60	"	vert	0,7 l	RFA (Odenwald et Palatinat)	n + k
16	49	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
Valeur moyenne	40	k = provenant de concentrés				
Valeur maximale	95	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur minimale	12	- = non connues				

Tableau 15 : Teneur en plomb des jus de pommes clairs.

Type de jus : Jus de pommes, trouble.

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarques
1	70	bouteille	brun	0,7 l	Allemagne	n
2	10	"	"	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
3	80	"	"	0,7 l	Wurtemberg (Vallée du Rems)	n
4	50	"	"	0,7 l	Allemagne	n
5	40	"	"	0,7 l	Allemagne du Nord	n
6	42	"	"	0,7 l	Allemagne	n
7	10	emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
8	20	bouteille	brun	0,7 l	RFA (Franconie/Vallée du Neckar)	n
9	36	"	"	0,7 l	inconnue	-
10	22	"	"	0,7 l	inconnue	-
Valeur moyenne	38	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	80	- = non connue				
Valeur minimale	10					

Tableau 16 : Teneur en plomb des jus de pommes troubles

Type de jus : Jus de pamplemousses

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Mature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarques
1	100	bouteille	blanc	1 l	inconnue	k
2	50	"	"	1 l	inconnue	Nectar de fruits
3	80	"	"	1 l	Outremer	k
4	130	"	brun	0,7 l	inconnue	k
5	80	"	"	0,7 l	inconnue	k
6	60	"	blanc	1 l	inconnue	k
7	26	"	"	0,7 l	Israël	k
Valeur moyenne	86	k = provenant de concentrés				
Valeur maximale	130	- = non connue				
Valeur minimale	26					

Tableau 17 : Teneur en plomb des jus de pamplemousses

Type de jus : Jus divers (chaque fois 1 échantillon)

Abricots	36	Emballage hype		0,7 l	Italie (Piémont/Tirol du Sud)	-
Poires	11	"		0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
Cassis	30	"		0,7 l	Allemagne (Lac de Constance/Plaine du Bühl)	-
Quetsches	15	"		0,7 l	Allemagne (Bühl)	-

Tableau 18 : Teneur en plomb de divers jus

Type de jus : Groseilles noires

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Emballage		Origine	Remarques
		Nature	Couleur		
1	34	Bouteille	brun	Allemagne	n
2	49	"	blanc	inconnue	-
3	43	"	brun	RFA (Vallée du Main)	n
4	50	"	brun	Bade-Wurtemberg (Vallée du Rhin)	n
5	28	"	vert	Autriche	Jus mère
6	220/kg	"	blanc	RFA (Bavière)	Concentré
7	41	"	brun	inconnue	n
8	45	"	blanc	allemande/polonaise	Produit, semi-préparé
9	34	"	brun	allemande (région du Rhin et du Main)	n
10	40	"	brun	Allemagne	n
11	30	"	brun	Pologne	n
12	52	"	brun	Wurtemberg	n
13	26	Emballage Hypa	aluminium	allemande (Lac de Constance/Plaine du Rhin)	-
14	48	Bouteille	brun	allemande (Franconie/Vallée du Neckar)	n
15	110	"	brun	Allemagne (Basse Saxe)	-
16	30	"	brun	Allemagne (Lac de Constance)	n
17	36	"	brun	Pologne	-
18	28	"	blanc	inconnue	-
19	26	"	brun	allemande (Wurtemberg)	n
20	100	"	brun	inconnue	n
21	48	"	brun	allemande	n
22	72	"	blanc	allemande (Palatinat)	n
Valeur moyenne	46	n = provenant de matières premières fraîches - = non connue			
Valeur maximale	110				
Valeur minimale	26				

Tableau 19 : Teneur en plomb des groseilles noires.

Type de jus : Jus de cerises

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarques
1	28	Bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	26	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
3	20	"	brun	0,7 l	allemande et grèque	n
4	34	"	brun	0,7 l	Wurtemberg/Vallée du Rens	n
5	44	"	vert	1 l	Pologne	Jus mère
6	190/kg	"	blanc	0,2 l	allemande (Bavière)	Concentré
7	22	"	brun	0,2 l	inconnue	n
8	80	"	blanc	1 l	inconnue	Nectar de fruits
9	22	"	blanc	0,7 l	grèque/souale(cerises au vin)	Jus mère
10	38	"	brun	0,7 l	allemande (région du Rhin et du Main)	n
11	20	Emballage Hypa	jaune	0,7 l	allemande	n
12	13	Bouteille	brun	0,7 l	polonaise	n
13	10	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	yougoslave	-
14	80	Bouteille	brun	0,7 l	allemande (Basse Saxe)	-
15	40	"	blanc	1 l	allemande (Palatinat)	n
16	26	"	brun	0,7 l	allemande (Lac de Constance)	n
17	48	"	brun	0,7 l	Allemagne du Nord	-
18	22	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
19	78	"	brun	0,7 l	inconnue	n
20	26	"	brun	0,7 l	inconnue	-
21	40	"	brun	0,7 l	Italie	k
Valeur moyenne	36	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	80	k = provenant de concentrés				
Valeur minimale	10	- = non connue				

Tableau 20 : Teneur en plomb des jus de cerises

Type de jus : jus d'oranges

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarques
1	10	Bouteille	brun	0,7 l	Brésil	k
2	90	"	blanc	1 l	Brésil	k
3	30	"	brun	0,2 l	inconnue	k
4	50	"	blanc	1 l	inconnue	Nectar de fruits
5	20	"	blanc	0,7 l	Brésil	
6	15	"	blanc	0,7 l	Israël	k
7	14	"	brun	0,7 l	Outremer	k
8	10	"	blanc	1 l	Outremer	k
9	30	"	brun	0,7 l	Espagne e.a.	k
10	25	"	brun	0,7 l	Origines diverses	k
11	10	"	blanc	0,7 l	inconnue	k
12	25	"	blanc	1 l	inconnue	k
13	40	"	brun	0,2 l	inconnue	-
14	70	"	brun	0,7 l	inconnue	k
Valeur moyenne	31	k = provenant de concentrés				
Valeur maximale	90	- = non connue				
Valeur minimale	10					

Tableau 21 : Teneur en plomb des jus d'oranges

Type de jus : Jus de raisins bleus

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarques
1	90	Bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	120	"	brun	0,7 l	inconnue	-
3	98	"	brun	0,7 l	Italie	n
4	100	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	92	"	blanc	0,7 l	Tirol du Sud	n
6	52	"	vert	0,7 l	allemande	n
7	120	"	brun	0,7 l	France	n
8	66	"	brun	0,7 l	France	n
9	80	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Italie (Merano)	-
10	98	Bouteille	brun	0,7 l	France	n
11	64	"	blanc	0,7 l	inconnue	n
12	200	"	brun	0,7 l	inconnue	-
13	100	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
14	90	"	brun	0,7 l	Bulgarie	-
15	106	"	vert	0,7 l	France (Béziers)	n
16	176	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
17	50	"	brun	0,7 l	inconnue	-
18	124	"	brun	0,7 l	France	n
Valeur moyenne	101	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	200	- = non connue				
Valeur minimale	50					

Tableau 22 : Teneur en plomb des jus de raisins bleus

Type de jus : jus de raisins blancs

N° crt	Teneur en plomb Pb (ppb)	Nature	<u>Emballage</u> Couleur		Volume	<u>Origine</u>	<u>Remarques</u>
1	122	Bouteille	brun		0,7 l	inconnue	n
2	84	"	brun		0,7 l	inconnue	-
3	100	"	verti		0,7 l	allemande	-
4	64	"	brun		0,2 l	inconnue	n
5	142	"	blanc		0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
6	130	"	vert		0,7 l	Allemagne	n
7	78	"	brun		0,7 l	Italie	n
8	180	"	brun		0,7 l	France	n
9	60	Emballage Hypa	aluminium		0,7 l	Italie (Merano)	-
10	70	Bouteille	brun		0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
11	84	"	brun		0,7 l	Bulgarie	-
12	132	"	brun		0,7 l	France (Béziers)	n
13	76	"	blanc		0,7 l	inconnue	n
14	84	"	brun		0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
15	50	"	brun		0,7 l	inconnue	-
16	80	"	brun		0,7 l	France	n
Valeur moyenne	96	n = provenant de matières premières fraîches					
Valeur maximale	180	- = non connue					
Valeur minimale	50						

Tableau 23 : Teneur en plomb des jus de raisins blancs

Analyse des résultats :

Pour la plupart des jus de fruits analysés la valeur moyenne des teneurs en plomb se situe entre 30 et 46 ppb. Les jus de pamplemousses avec 86 ppb et de raisins 101 et 96 ppb constituent des exceptions. Les nectar de fruits, les jus mère et les produits désignés comme produits semi-préparés qui se situent tous dans le cadre des teneurs en plomb des jus de fruits normaux ont été pris en considération en vue du calcul des valeurs moyennes.

Les teneurs en plomb des deux concentrés analysés étaient particulièrement élevées. Le concentré de cassis contenait 220 ppb/kg, le concentré de cerises 190 ppb/kg. Dans les 2 cas il s'agissait de produits concentrés six fois. En cas de dilution pour en faire une boisson il faut donc s'attendre à une réduction correspondante de la teneur en plomb ; les jus prêts à être consommés auront une teneur en plomb s'inscrivant dans le cadre des teneurs en plomb des autres jus analysés.

Parmi les 128 échantillons analysés 18 avaient des teneurs en plomb d'environ 100 ppb ou des teneurs supérieures ; l'analyse a porté sur deux jus de pamplemousses (7 échantillons ont été analysés), 2 jus de groseilles noires (21 échantillons analysés), 8 jus de raisins bleus (18 échantillons analysés) et 6 jus de raisins blancs (16 échantillons analysés). La teneur maximale a été relevée pour un jus de raisins bleus avec 200 ppb.

Les valeurs trouvées correspondent assez bien aux données communiquées dans les ouvrages cités dans la partie I, en particulier les ouvrages de Bielig et Mixa (1), Boppel (2) et Wallrauch (2). Boppel et Wallrauch ont trouvé également des valeurs plus élevées pour les jus de raisins que pour les autres jus de fruits qu'ils ont analysés. Pour les jus de raisins bleus Boppel indique comme valeur moyenne de 8 échantillons 129 ppb et 147 ppb pour les jus de raisins blancs (9 échantillons) ; Wallrauch a trouvé des teneurs de 94 ppb (8 échantillons) pour des jus de raisins bleus et blancs.

5410

Teneur maximale recommandée

A l'heure actuelle la teneur en plomb tolérée dans les jus de fruits en République fédérale d'Allemagne est de 0,5 ppm.

Compte tenu des indications recueillies dans les ouvrages spécialisés et les valeurs résultant des expériences communiquées dans le présent

ouvrage il semble techniquement possible de fabriquer des jus de fruits ayant une teneur en plomb inférieure à 200 ppb ou 0,2 ppm. Il est recommandé par conséquent de fixer cette valeur comme limite maximale pour la teneur en plomb des jus de fruits.

Le "Projet de Règlement relatif à la contamination de l'environnement" (4) prévoit pour la République fédérale d'Allemagne une limite maximale pour la teneur en plomb des jus de fruits fixée à 0,2 ppm.

Littérature :

- (1) Bielig, H. J. und Mixa, A.
Bestimmung des Bleigehaltes von Säften des Handels mit Hilfe der Inverspolarographie.
Flüssiges Obst 40 (6), 226 - 227 (1973)
- (2) Boppel, B.
Bleigehalt von Lebensmitteln.
2. Bleigehalt von Fruchtsäften, Erfrischungsgetränken und Mineralwässern.
Z. Lebensmittel-Unters. u. - Forsch. 153, 345 - 347 (1974)
- (3) Wallrauch, S.
Blei- und Cadmiumgehalte von Fruchtsäften und Traubenmosten.
Flüssiges Obst 41 (4), 134-135 (1974)
- (4) Anon.
Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination für 1974.
Tagesztg. f. Brauerei 70 (147), 897 (1973)

5500

Cadmium

Prélèvement d'échantillons :

Les échantillons gelés à la suite de la détermination de la teneur en plomb ont été dégelés et utilisés en vue de l'analyse.

Préparation de l'analyse :

Contrairement aux analyses relatives à l'arsenic et au plomb, tous les jus ont dû être attaqués avant de déterminer la teneur en cadmium. Il ressort de la courbe de décomposition du cadmium (voir fig. 6) que la température maximale de décomposition pour le cadmium dans les jus de fruits se situe déjà aux environs de 350°C. Pour détruire la matrice organique il faut cependant porter la température à 55°C environ ; à cette température la plus grande partie du cadmium est déjà évaporé.

Attaque des jus :

L'attaque a lieu dans l'autoclave -1 de la firme Bodenseewerk Perkin-Elmer à Uberlingen/Lac de Constance, décrit précédemment dans le chapitre consacré au plomb. Les valeurs à blanc elles aussi ont été attaquées de la même façon que celles décrites dans le chapitre consacré au plomb.

Taux de correspondance de l'attaque :

Comme décrit pour le plomb, les mesures ont été effectuées avec une solution de chlorure de cadmium contenant 0,05 ppm de Cd. Le taux de correspondance s'élevait à 98%.

Détermination :

La détermination de la teneur en cadmium est effectuée au moyen de la méthode de l'absorption atomique sans flamme avec les instruments décrits dans le chapitre consacré à l'arsenic. La source lumineuse était une lampe à cathode creuse pour le cadmium (longueur d'ondes = 228,8 nm).

Fabrication de la solution mère de cadmium :

Une solution standard de Cd (Cl)₂ (Standard pour la spectrophotométrie de l'absorption atomique de la firme E. Merck, Darmstadt) a été complétée par de l'eau bidistillée jusqu'à 1 l. Cette solution contient 1000 ppm de Cd. La solution utilisée pour l'analyse, contenant 1 ppm, a été fabriquée en procédant à la dilution appropriée avec 0,01 n HCl.

Le tableau 6 montre la courbe de décomposition et d'atomisation du cadmium dans le jus de fruits. Elle montre que la température maximale de décomposition se situe à 350°C et que la température maximale d'atomisation se situe à 1800°C.

En vue de la détermination de la teneur en cadmium les quantités figurant dans le tableau ci-dessus ont été versées dans un récipient de mélange à l'aide de pipettes Eppendorf.

Echantillon	Quantité de jus	Addition d'acide 0,01 n HCl	Addition de Cd Solution 0,01 ppm
Echantillon à blanc (sans addition de Cd)	Echantillon attaqué 500 l correspondant à 100 l de jus	500 l	-
Jus avec addition de C Cd1	500 l	300 l	200 l
Jus avec addition de Cd2	500 l	-	500 l

Les sommets de la courbe indiquée par l'enregistreur sont dans chaque cas multipliés par 10 étant donné que 1 ml de la solution analysée contient 100 l de jus.

Le tableau 25 reproduit le programme de travail pour la détermination de cadmium.

Cadmium	Durée (sec)	Digit	Temp. (°C)	Taux d'accroisse- ment	Digit	Temp. (°C)
Séchage	60	35	100			
Décomposition progressive				3	86	350°C
Décomposition isothermique						
Atomisation	10	400	1800			
Volatilisation	10	700	2400			
Remarques - Lampes à cathodes creuses : 8 mA ; = 228,8 mm Ouverture de la fente : 7 Å Gaz de protection pour la cuvette à tube en graphite Argon 1,5 - 1,7 l/min (fixé) Enregistreur : 5 mV ou 2 mV (Range) Vitesse : 5 mm/min ou 10 mm/min Quantité d'échantillon : 20 l Pour toutes les mesures on a eu recours au "Gasstop" et au compen- sateur D2						

Tableau 25 : programme de travail pour la détermination de cadmium.

Exactitude de la méthode de mesure :

Pour une valeur moyenne de 100,2 mm on a calculé une différence standard (s) égale à 2,4 et un coefficient de variation (CV) égal à 2,4%.

Sensibilité :

La firme productrice indique une sensibilité de 10^{-13} g Cd. Lors de nos mesures la teneur en cadmium se situait à environ 10^{-11} g de Cd pour un échantillon d'une quantité de 20 nl.

Analyse des résultats :

L'analyse a lieu selon la méthode de l'addition comme indiqué dans le chapitre concernant l'arsenic.

Résultats :

Les résultats des déterminations des teneurs en cadmium sont repris dans les tableaux allant de 26 à 34. Comme pour l'arsenic et le plomb nous fournissons les indications concernant l'emballage, l'origine de la matière première et la fabrication des jus à partir des matières premières fraîches ou de concentrés.

Le tableau 35 résume une fois de plus brièvement les divers résultats.

Jus de fruits	Echantillons	Teneur en cadmium \bar{n} ppb Cd
Jus de pommes, clair	16	7,7
Jus de pommes, trouble	10	8,2
Jus d'abricots	1	10
Jus de poires	1	8
Jus de pamplemousses	7	8,2
Jus de cassis	1	5
Jus de groseilles noires	21	8,1
Jus de cerises	20	8,1
Jus d'oranges	14	8,9
Jus de raisins bleus	18	9,1
Jus de raisins blancs	16	9,2
Jus de quetsches	1	9

Tableau 35 : Teneur en cadmium (valeur moyenne) des jus de fruits analysés.

Analyse des résultats :

Pour tous les types de jus la valeur moyenne des teneurs en cadmium se situent entre 7,7 et 9,2 ppb. Ce sont les jus de raisins qui ont les teneurs en cadmium les plus élevées avec 9,1 et 9,2 ppb mais contrairement aux valeurs relatives au plomb la différence entre les teneurs des jus de raisins et celles des autres jus est faible. Les nectar de fruits, les jus mères et les produits définis comme produits semi-préparés qui s'inscrivent tous dans le cadre des teneurs en cadmium des autres jus de fruits ont été pris en considération pour le calcul des valeurs moyennes.

Les deux concentrés analysés contenaient 80 ppb/kg de Cd (concentré de jus de groseilles noires) et 92 ppb/kg de Cd (concentré de cerises). En cas de dilution d'un produit concentré 6 fois en vue d'en faire une boisson il faut s'attendre à une réduction correspondante de la teneur en cadmium ; sur le plan purement comptable les jus prêts à être consommés devraient cependant avoir encore des teneurs en cadmium se situant entre 13 et 15 ppb et être, de ce fait, supérieurs à la moyenne des autres jus.

21 échantillons parmi les 128 analysés avaient des teneurs se situant approximativement à 11 ppb ou au-delà. La valeur maximale a été enregistrée pour un jus d'oranges et pour un jus de raisins bleus, chacun ayant une teneur de 13 ppb. Les valeurs les plus faibles ont été constatées pour divers jus dont les teneurs s'élevaient à 4 ppb.

Les valeurs calculées correspondent relativement bien aux données figurant dans les ouvrages spécialisés communiqués dans la partie I de la présente étude. Wallrauch (1), dont les valeurs correspondent le mieux aux nôtres a cependant trouvé des valeurs plus faibles (voir tableau 36).

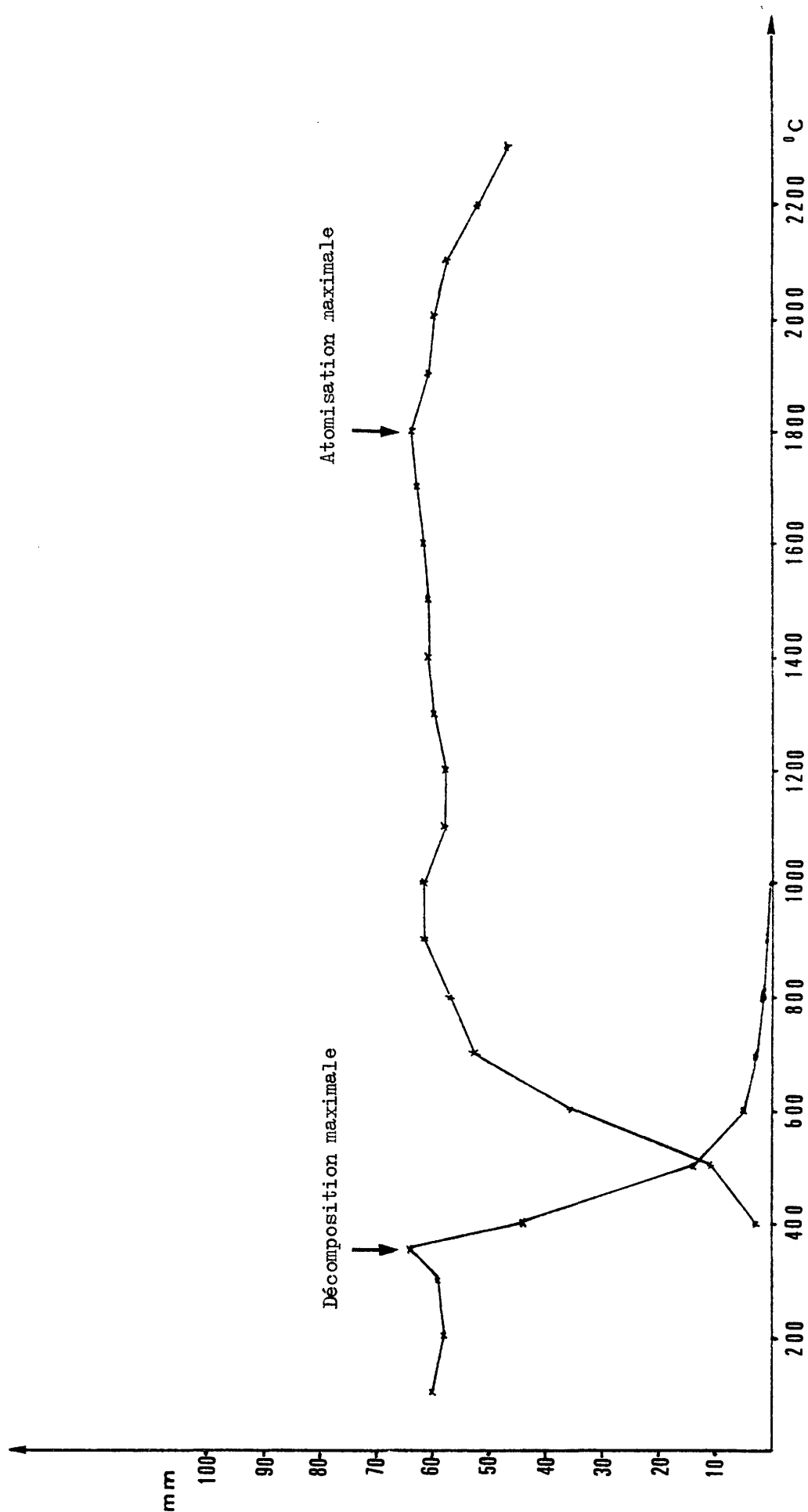


Tableau 6 : Courbe de décomposition et d'atomisation du cadmium

Type de jus : Jus de pommes, clair

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Mature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	11	Bouteille	brun	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
2	4	"	vert	0,7 l	Wurtemberg (Vallée du Rems)	n
3	10	"	brun	0,7 l	Allemagne	k
4	10	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	5	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
6	5	"	brun	0,7 l	RFA (Altes Land et Kehdingen)	n
7	9	"	brun	0,7 l	Wurtemberg	k
8	9	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	-
9	6	Bouteille	brun	0,7 l	Allemagne (Basse-Saxe)	-
10	10	"	brun	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)	n + k
11	9	"	brun	0,7 l	Allemagne du Nord	-
12	4	"	blanc	0,7 l	Bade-Wurtemberg	n
13	8	"	blanc	0,7 l	Wurtemberg	n
14	5	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
15	6	"	vert	0,7 l	RFA (Odenwald et Palatinat)	n + k
16	12	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
Valeur moyenne	8,2	k = provenant de concentrés				
Valeur maximale	11	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur minimale	5	- = non connue				

Tableau 26 : Teneur en cadmium des jus de pommes, clair

Type de jus : jus de pommes, trouble

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	10	Bouteille	brun	0,7 l	Allemagne	n
2	7	"	brun	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
3	5	"	brun	0,7 l	Wurtemberg (Vallée du Rems)	n
4	8	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
5	10	"	brun	0,7 l	Allemagne du Nord	n
6	11	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
7	8	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Allemagne(Lac de Constance)	-
8	9	Bouteille	brun	0,7 l	RFA(Franconie/Vallée du Neckar)	n
9	6	"	brun	0,7 l	inconnue	-
10	8	"	brun	0,7 l	inconnue	-
Valeur moyenne	8,2	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	11	- = non connue				
Valeur minimale	5					

Tableau 27 : Teneur en cadmium des jus de pommes troubles

Type de jus : jus de pamplemousses

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Emballage		Origine	Remarque
		Nature	Couleur		
1	10	Bouteille	blanc	inconnue	k
2	10	"	blanc	inconnue	Nectar de fruits
3	10	"	blanc	Outremer	k
4	8	"	brun	inconnue	k
5	7	"	brun	inconnue	k
6	6	"	blanc	inconnue	k
7	7	"	blanc	Israël	k
Valeur moyenne	8,2	k = provenant de concentrés			
Valeur maximale	10	- = non connue			
Valeur minimale	6				

Tableau 28 : Teneur en cadmium des jus de pamplemousses

Type de jus : jus divers (1 échantillon chaque fois)

Abricots	10	emballage Hypa	0,7 l	Italie (Piémont/Tirol du Sud)
Poires	8	"	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance)
Cassis	5	"	0,7 l	Allemagne (Lac de Constance/Vallée Rhin)
Quetsch	9	"	0,7 l	Allemagne (Bühl)

Tableau 29 : Teneur en cadmium des divers jus

Type de jus : Jus de groseilles noires

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Mature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	10	bouteille	brun	0,7 l	Allemagne	n
2	6	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
3	9	"	brun	0,7 l	RFA (Vallée du Main)	n
4	10	"	brun	0,7 l	Bade-Wurtemberg (Vallée du Rems)	n
5	9	"	vert	1 l	Autriche	Jus mère
6	80/kg	"	blanc	0,2 l	RFA (Bavière)	Concentré
7	10	"	brun	0,2 l	inconnue	n
8	11	"	blanc	0,7 l	allemande/polonaise	Produits semi- préparés
9	6	"	brun	0,7 l	allemande (région du Rhin et du Main)	n
10	5	"	brun	0,7 l	Allemagne	n
11	7	"	brun	0,7 l	Pologne	n
12	8	"	brun	0,7 l	Wurtemberg	n
13	10	emballage hydra	aluminium	0,7 l	allemande (Lac de Constance / Vallée du Rhin)	-
14	6	bouteille	brun	0,7 l	allemande (Franconie/Vallée du Nec. ar)	n
15	9	"	brun	0,7 l	allemande (Basse-Saxe)	-
16	8	"	brun	0,7 l	allemande (Lac de Constance)	n
17	4	"	brun	0,7 l	Pologne	-
18	12	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
19	9	"	brun	0,7 l	allemande (Wurtemberg)	n
20	7	"	brun	0,7 l	inconnue	n
21	7	"	brun	0,7 l	allemande	n
22	8	"	blanc	0,7 l	allemande (Palatinat)	n
Valeur moyenne					n = provenant de matières premières fraîches	
Valeur maximale					- = non connue	
Valeur minimale						

Tableau 48 : Teneur en cadmium de jus de groseilles noires

Type de jus : jus de cerises

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	5	Bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	10	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
3	11	"	brun	0,7 l	allemande et grèque	n
4	4	"	brun	0,7 l	Murtemberg/Vallée du Rems	n
5	12	"	vert	1 l	Pologne	Jus mère
6	92/kg	"	blanc	0,2 l	allemande (Bavière)	Concentré
7	7	"	brun	0,2 l	inconnue	n
8	5	"	blanc	1 l	inconnue	Nectar de fruits
9	4	"	blanc	0,7 l	grèque/souale(cerises au vin)	Jus mère
10	8	"	brun	0,7 l	allemande (région du Rhin et du Main)	n
11	6	Emballage Hypa	jaune	0,7 l	allemande	n
12	9	Bouteille	brun	0,7 l	polonaise	n
13	12	Emballage Hypa	aluminium	0,7	yougoslave	-
14	4	Bouteille	brun	1 l	allemande (Basse-Saxe)	-
15	9	"	blanc	0,7 l	allemande (Palatinat)	n
16	12	"	brun	0,7 l	allemande (Lac de Constance)	n
17	10	"	brun	0,7 l	Allemagne du Nord	-
18	12	"	blanc	0,7 l	inconnue	-
19	9	"	brun	0,7 l	inconnue	n
20	7	"	brun	0,7 l	inconnue	-
21	6	"	brun	0,7 l	Italie	k
Valeur moyenne	8,1	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	12	k = provenant de concentrés				
Valeur minimale	4	- = non connue				

Tableau 31 : Teneur en cadmium des jus de cerises

Type de jus : jus d'oranges

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	10	Bouteille	brun	0,7 l	Brésil	k
2 3	8	"	blanc	1 l	Brésil	k
3	9	"	brun	0,2 l	inconnue	k
4	12	"	blanc	1 l	inconnue	Nectar de fruits
5	9	"	blanc	0,7 l	Brésil	
6	7	"	blanc	0,7 l	Israël	
7	5	"	brun	0,7 l	Outremer	
8	6	"	blanc	1 l	Outremer	k
9	10	"	brun	0,7 l	Espagne e.a.	k
10	6	"	brun	0,7 l	Origines diverses	k
11	13	"	blanc	0,7 l	inconnue	k
12	12	"	blanc	1 l	inconnue	k
13	8	"	brun	0,2 l	inconnue	-
14	10	"	brun	0,7 l	inconnue	k
Valeur moyenne	8,9	k = provenant de concentrés				
Valeur maximale	13	- = non connue				
Valeur minimale	5					

Tableau 32 : Teneur en cadmium des jus d'oranges.

Type de jus : jus de raisins bleus

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	12	Bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	9	"	brun	0,7 l	inconnue	-
3	12	"	brun	0,7 l	Italie	n
4	7	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	13	"	blanc	0,7 l	Tirol du Sud	n
6	8	"	vert	0,7 l	allemande	n
7	6	"	brun	0,7 l	France	n
8	6	"	brun	0,7 l	France	n
9	8	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Italie (Merano)	-
10	9	Bouteille	brun	0,7 l	France	n
11	10	"	blanc	0,7 l	inconnue	n
12	9	"	brun	0,7 l	inconnue	-
13	8	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
14	4	"	brun	0,7 l	Bulgarie	-
15	10	"	vert	0,7 l	France (Béziers)	n
16	12	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
17	10	"	brun	0,7 l	inconnue	-
18	11	"	brun	0,7 l	France	n
Valeur moyenne	9,1	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	13	- = non connue				
Valeur minimale	4					

Tableau 33 : Teneur en cadmium des jus de raisins bleus

Type de jus : jus de raisins blancs

N° crt	Teneur en cadmium Cd (ppb)	Nature	Emballage Couleur	Volume	Origine	Remarque
1	5	Bouteille	brun	0,7 l	inconnue	n
2	9	"	brun	0,7 l	inconnue	-
3	9	"	vert	0,7 l	allemande	-
4	10	"	brun	0,2 l	inconnue	n
5	11	"	blanc	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
6	10	"	vert	0,7 l	Allemagne	n
7	12	"	brun	0,7 l	Italie	n
8	8	"	brun	0,7 l	France	n
9	8	Emballage Hypa	aluminium	0,7 l	Italie (Merano)	-
10	10	Bouteille	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
11	9	"	brun	0,7 l	Bulgarie	-
12	10	"	brun	0,7 l	France (Béziers)	n
13	8	"	blanc	0,7 l	inconnue	n
14	8	"	brun	0,7 l	Italie (Tirol du Sud)	n
15	8	"	brun	0,7 l	inconnue	-
16	12	"	brun	0,7 l	France	n
Valeur moyenne	9,2	n = provenant de matières premières fraîches				
Valeur maximale	12	- = non connue				
Valeur minimale	5					

Tableau 34 : Teneur en cadmium des jus de raisins blancs

Jus de fruits	Echantillon	Teneur en cadmium ppb Cd
Jus de pommes	12	4,3
Jus de cerises	10	2,6
Jus d'oranges	7	Q 2,4
Jus de raisins	8	3,6

Tableau 36 : Teneur en cadmium (valeur moyenne) des jus de fruits analysés par Wallrauch (1).

5510

Teneur maximale recommandée

Se conformant à une proposition de l'Union Internationale des jus de fruits (2) la République fédérale d'Allemagne tolère à l'heure actuelle 100 ppb de Cd dans les jus de fruits ; il n'existe pas à l'heure actuelle de dispositions légales à ce sujet.

Compte tenu des données figurant dans les ouvrages spécialisés et les valeurs résultant des expériences décrites dans la présente étude, il semble techniquement possible de fabriquer des jus de fruits ayant une teneur en cadmium inférieure à 20 ppb ou 0,02 ppm. Il est recommandé par conséquent de fixer cette valeur comme limite supérieure de la teneur en cadmium des jus de fruits.

Le "Projet de Règlement relatif à la contamination de l'environnement" (3) prévoit pour la République fédérale d'Allemagne une limite maximale de la teneur en cadmium des jus de fruits fixée à 0,02 ppm.

Littérature :

- (1) Wallrauch, S.
Blei- und Cadmiumgehalte von Fruchtsäften und Traubenmosten.
Flüssiges Obst 41 (4), 134-135 (1974)
- (2) Rentschler, H.
Toleranzen für die Metalle Aluminium und Cadmium in Fruchtsäften.
Internationale Fruchtsaft-Union, Ber. der Wissenschaftlich-Technischen Kommission 7, 65 - 70 (1966)
Ref. Chem. Abstr. 70, 86 398 (1969)
- (3) Anon.
Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination für 1974.
Tagesztg. f. Brauerei 70 (147), 897 (1973)

5600

Mercur

Les récipients entreposés dans la cave ont été ouverts et 100 ml de l'échantillon ont été prélevés.

Préparations pour l'analyse :

Contrairement à ce qui se passe pour l'arsenic, le plomb et le cadmium, la détermination du mercure n'a pas pu être faite selon le procédé de l'atomisation dans la cuvette à tube en graphite HGA 72 à cause de la grande fluidité de cet élément. La détermination a eu lieu dans un appareil complémentaire, une cellule d'absorption (une cuvette de circulation). Pour pouvoir utiliser cet appareil, qui fait l'objet d'une description plus détaillée ci-après, tous les échantillons ont dû être attaqués en vue de détruire la matrice organique.

Exécution de l'attaque :

L'attaque a lieu sans réchauffement de même que la détermination du mercure élémentaire obtenu après l'exécution de l'attaque (méthode de la vapeur froid'). Après plusieurs essais préalables, c'est la méthode décrite ci-dessous qui a été appliquée.

10 ml de jus sont mélangés avec 5 ml de HNO_3 (à 35 %) et 5 ml de H_2SO_4 (50%). En mélangeant et en refroidissant dans un bain de glace, ajouter lentement 60 ml d'une solution à 5% de KMnO_4 (firme E. Merck, Darmstadt, exempt de mercure). Les quantités de KMnO_4 à ajouter doivent être choisies de telle façon que soit maintenue une coloration rouge permanente. Pour éliminer l'excédent de KMnO_4 il faut ajouter 5 ml d'une solution (1,5%) de chlorhydrate d'hydroxylamine, ce qui entraîne une disparition de la coloration du mélange. En ajoutant 5 ml d'une solution de SnCl_2 (à 10%) le mercure contenu dans le mélange est réduit à l'état d'élément. La détermination de la teneur en mercure doit avoir lieu directement après l'addition de la solution du SnCl_2 .

Valeurs à blanc :

Les valeurs à blanc ont été attaquées de la même façon que les échantillons soumis à l'analyse. Au lieu du jus ce sont 10 ml d'eau bidistillée qui ont été ajoutés au mélange. En vue de réduire l'excédent de KMnO_4 , 2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (firme E. Merck, Darmstadt) ont été ajoutés jusqu'à ce que disparaisse la coloration rouge.

Sous réserve de précisions complémentaires, les produits chimiques utilisés pour l'attaque faisaient partie d'un jeu de réactifs de la firme Bodensee-werk Perkin-Elmer de Uberlingen/Lac de Constance et étaient exempts de mercure.

Appareillage complémentaire pour la détermination du mercure :

L'attaque et la détermination du mercure ont eu lieu dans un appareillage complémentaire à celui utilisé pour la détermination du mercure au moyen de la méthode sans flamme ("Perkin-Elmer Mercury Analysis System"). Le schéma de l'appareil fait l'objet de la figure 7. Au moyen de préparations chimiques le mercure est réduit à l'état d'élément et refoulé hors d'un ballon spécial au moyen d'une pompe de circulation de sorte qu'il traverse une cellule d'absorption à l'état de vapeur ; l'appareil utilise donc déjà la pression relativement élevée de la vapeur du mercure à cause de la température ambiante. La cuvette de débit, au lieu de la cuvette à tube en graphite, est placée dans la marche des rayons de la lampe à cathode creuse. Après 30 secondes, la concentration maximale est mesurée dans la cuvette.

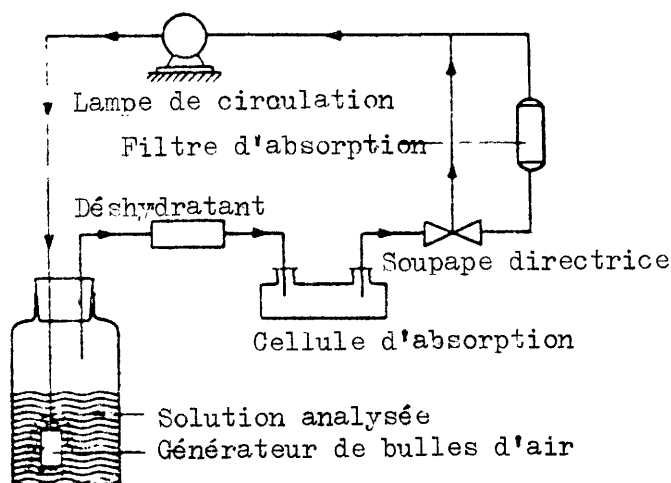


Figure 7 : Schéma du système de détermination du mercure.

Détermination :

La détermination de la teneur en mercure a lieu selon la méthode de l'absorption atomique sans flamme à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 300 avec compensateur au Deuterium permettant de déterminer la ligne de base et cuvette de débit.

La source lumineuse était une lampe à cathode creuse pour le mercure (longueur d'onde = 253,6 nm).

Après addition de la solution de SnCl_2 à la solution à analyser se trouvant dans le ballon d'essai, le générateur de bulles d'air (voir figure 7) est mis en marche, le mercure élémentaire, sous forme de vapeur, étant refoulé de la solution par une pompe de circulation et mesuré lors de son passage dans la cellule d'absorption.

Fabrication de la solution mère de mercure :

Une solution standard de HgCl_2 (standard pour la spectroscopie de l'absorption atomique de la Firme E. Merck, Darmstadt) a été complétée à 1 l à l'aide d'eau bidistillée. Cette solution contient 1000 ppm de Hg. La solution utilisée pour l'analyse avec un ppm de Hg a été fabriquée en procédant à une dilution appropriée avec 0,01 N HCl.

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

De par sa nature, le traitement préalable a détruit la matrice organique des jus et le mercure a été réduit à l'état d'élément. Par conséquent, il n'a pas été nécessaire de procéder à l'estimation selon la méthode de l'addition. Il a suffi d'établir une courbe d'étalonnage.

Pour l'établissement de cette courbe, les sommets ont été mesurés pour 100, 200 et 300 ng de Hg. La courbe d'étalonnage ainsi obtenue est représentée à la figure 8.

Exactitude de la méthode de mesure :

Le calcul de la déviation standard et des coefficients de variation pour une valeur moyenne de 19,9 nm de sommet a donné le résultat suivant :

$$ds = 0,64$$

$$CV = 3,2 \%$$

Taux de correspondance :

100 ng de Hg ont été ajoutés aux attaques effectuées avec du jus de fruit et attaqués et mesurés comme décrit ci-dessus. Le taux de correspondance était de 100%.

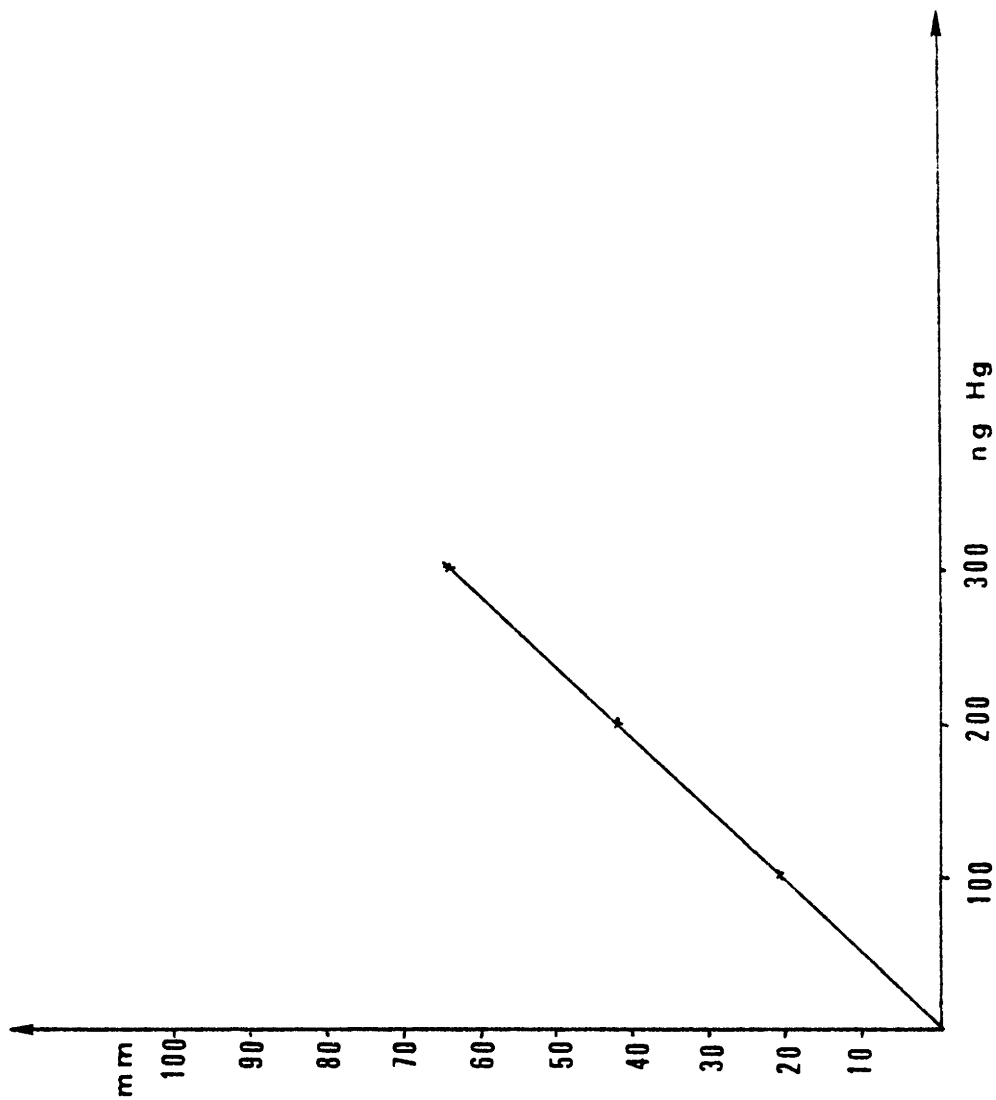


Figure 8 : Courbe d'étalonnage pour la détermination du mercure

Sensibilité :

La sensibilité maximale indiquée par la firme productrice est de 10^{-8} g Hg ou 10 ng (absolu). Dans nos mesures la limite de sensibilité se situait à 5 ppb = $5 \mu\text{g}/\text{l}$ ou $50 \mu\text{g}$ absolu.

Analyse des résultats :

L'analyse a lieu à l'aide de la courbe d'étalonnage.

Résultat :

18 jus et 2 concentrés ont été analysés. Il s'agissait de deux jus de pomme clairs et de deux jus de pomme troubles (n° 4 et n° 8 et n° 3 et n° 9), 2 jus de raisins blancs et 1 jus de raisins bleus (n° 9 et n° 12 et n° 12), 2 jus de groseilles noires (n° 3 et n° 10), 3 jus de cerise (n° 11, n° 13 et n° 15), 1 jus d'orange (n° 12), 1 jus de pamplemousse (n° 1) et 1 jus de cassis, de poires, d'abricots et de questches.

La teneur en mercure de tous les jus analysés était inférieure à la limite de sensibilité de 5 ppb.

En ce qui concerne les concentrés analysés, il s'agissait d'un concentré de groseilles noires et d'un concentré de cerises. Les analyses ont permis de déceler 10 ppb de Hg et 8 ppb de Hg.

Si l'on tient compte du fait que ces deux jus ont été concentrés 6 fois, il est possible de calculer que les jus préparés en vue de la consommation immédiate ont des teneurs respectives de 1,7 ppb de Hg et 1,3 ppb.

Analyse des résultats :

Un ou plusieurs échantillons de chaque jus ont été analysés. Etant donné que tous les échantillons analysés avaient des teneurs en mercure inférieures à la limite de sensibilité de 5 ppb, il n'a pas semblé opportun d'analyser tous les jus. Il est permis de croire que les jus qui n'ont pas été analysés ont des teneurs en mercure se situant en-dessous ou aux environs de la limite de sensibilité. En limitant l'analyse à quelques échantillons de chaque type de jus, il a été possible de gagner beaucoup de temps.

L'analyse des deux concentrés a permis d'obtenir une indication sur la teneur en mercure des jus de fruit.

A l'issue de ces analyses, il est permis de s'attendre à une teneur en mercure dans les jus de fruit de 1 à 2 ppb.

Il eut été possible de baisser davantage la limite de sensibilité par des dispositions appropriées à savoir une concentration des jus de fruit avant l'attaque. De telles mesures ont été écartées, tout d'abord parce que la démonstration paraissait concluante et parce qu'ensuite toute opération supplémentaire entraîne de nouvelles possibilités d'erreurs qui auraient diminué la valeur probante de la démonstration.

Dans les ouvrages spécialisés, on ne trouve que peu de valeurs relatives à la teneur en mercure des divers genres de fruits et légumes (voir partie I, pages 79 et 80). La plupart de ces valeurs se situent entre 1 et 10 ppb. En ce qui concerne les jus de fruit, les valeurs indiquées se situent entre 0,8 et 2,2 ppb de Hg (1).

5610 Teneur maximale recommandée

En république fédérale d'Allemagne, il n'existe pas actuellement de dispositions légales concernant la teneur maximale en mercure dans les jus de fruit.

Selon les données figurant dans les ouvrages spécialisés -rares cependant- et les valeurs résultant des expériences décrites dans la présente étude, il semble technologiquement possible de fabriquer des jus de fruit ayant une teneur en mercure inférieure à 10 ppb ou 0,01 ppm.

Il est recommandé par conséquent de fixer cette valeur comme limite maximale pour la teneur en mercure des jus de fruit.

Le "projet de règlement concernant la contamination de l'environnement" (2) prévoit pour la République fédérale d'Allemagne une limite maximale de la teneur en mercure des jus de fruit fixée à 0,01 ppm ou 10 ppb.

Littérature :

- (1) Bielig, H. J.

Privatmitteilung 1974

- (2) Anon.

Entwurf einer Verordnung über die Umweltkontamination für 1974.

Tagesztg.f. Brauerei 70 (147), 897 (1973)

5700

Synthèse

128 échantillons différents de jus de fruit ont été analysés du point de vue de leur teneur en arsenic, en plomb, en cadmium et en mercure.

La détermination est effectuée selon la méthode de l'absorption atomique sans flamme avec le spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 300 avec compensateur au Deuterium et cuvette à tube en graphite HGA 72 de la firme Bodensee-werk Perkin-Elmer, Uberlingen/Lac de Constance. Pour la détermination du mercure, la cuvette à tube en graphite a été remplacée par un appareillage spécial complémentaire de la firme précitée. La source lumineuse a été assurée par des lampes à cathodes creuses pour les éléments en question, l'arsenic a été déterminé à l'aide d'une lampe de décharge sans électrode.

Avant de procéder à la détermination proprement dite, certains échantillons ont dû être attaqués tandis que d'autres échantillons de jus de fruit ont pu être analysés directement.

La méthode d'analyse ainsi que celle suivie lors des travaux préparatoires, en particulier des attaques, a dû être profondément remaniée et répond aux critères des techniques analytiques modernes.

Les méthodes décrites pour l'analyse des métaux lourds dans les jus de fruit sont recommandées pour l'usage général.

Le résultat des analyses sont repris dans le tableau ci-dessous :

Jus de fruit	Nombre d'échantillons	Teneur (valeur moyenne) en.			
		As	pb	cd	Hg
Jus de pommes, clair	16	25,0	40	7,7	5
Jus de pommes, trouble	10	22,3	38	8,2	
Jus d'abricots	1	26	36	10	
Jus de poires	1	32	11	8	
Jus de pamplemousses	7	24,3	86	8,2	
Jus de cassis	1	20	30	5	18 jus ont été analysés
Jus de groseilles noires	21	24,0	46	8,1	
Jus de cerises	20	26,3	36	8,1	
Jus d'oranges	14	30,6	31	8,9	
Jus de raisins bleus	18	43,8	101	9,1	
Jus de raisins blancs	16	41,4	96	9,2	
Jus de quetsches	1	30	15	9	

Tableau 37 : Teneur en métaux lourds dans les jus de fruit analysés (en ppb)

Sur la base des valeurs résultant des expériences et en comparaison avec les données figurant dans les ouvrages spécialisés, les quantités suivantes sont proposées pour les teneurs maximales en métaux lourds dans les jus de fruit.

Teneur maximale dans les jus de fruit, exprimée en ppb, pour			
l'arsenic	le plomb	le cadmium	le mercure
100	200	20	10

La présente étude a été réalisée à la demande des Communautés européennes à Bruxelles en vue de recueillir des données concernant les teneurs en métaux lourds dans les jus de fruit pouvant contribuer à la fixation des quantités maximales des teneurs de ces métaux lourds.

Informations internes sur L'AGRICULTURE

		Date	Langues
N° 1	Le boisement des terres marginales	juin 1964	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 2	Répercussions à court terme d'un alignement du prix des céréales dans la CEE en ce qui concerne l'évolution de la production de viande de porc, d'œufs et de viande de volaille	juillet 1964	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 3	Le marché de poissons frais en république fédérale d'Allemagne et aux Pays-Bas et les facteurs qui interviennent dans la formation du prix du hareng frais	mars 1965	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 4	Organisation de la production et de la commercialisation du poulet de chair dans les pays de la CEE	mai 1965	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 5	Problèmes de la stabilisation du marché du beurre à l'aide de mesures de l'Etat dans les pays de la CEE	juillet 1965	F D
N° 6	Méthode d'échantillonnage appliquée en vue de l'établissement de la statistique belge de la main-d'œuvre agricole	août 1965	F ⁽¹⁾ D ⁽²⁾
N° 7	Comparaison entre les «trends» actuels de production et de consommation et ceux prévus dans l'étude des perspectives «1970» 1. Produits laitiers 2. Viande bovine 3. Céréales	juin 1966	F ⁽¹⁾ D
N° 8	Mesures et problèmes relatifs à la suppression du morcellement de la propriété rurale dans les Etats membres de la CEE	novembre 1965	F ⁽¹⁾ D
N° 9	La limitation de l'offre des produits agricoles au moyen des mesures administratives	janvier 1966	F D
N° 10	Le marché des produits d'œufs dans la CEE	avril 1966	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 11	Incidence du développement de l'intégration verticale et horizontale sur les structures de production agricole – Contributions monographiques	avril 1966	F ⁽¹⁾ D
N° 12	Problèmes méthodologiques posés par l'établissement de comparaisons en matière de productivité et de revenu entre exploitations agricoles dans les pays membres de la CEE	août 1966	F ⁽¹⁾ D
N° 13	Les conditions de productivité et la situation des revenus d'exploitations agricoles familiales dans les Etats membres de la CEE	août 1966	F D
N° 14	Situation et tendances des marchés mondiaux des principaux produits agricoles – «bovins – viande bovine»	août 1966	F D
N° 15	Situation et tendances des marchés mondiaux des principaux produits agricoles – «sucre»	février 1967	F D ⁽¹⁾
N° 16	Détermination des erreurs lors des recensements du bétail au moyen de sondages	mars 1967	F ⁽¹⁾ D ⁽³⁾

⁽¹⁾ Epuisé.

⁽²⁾ La version allemande est parue sous le n° 4/1963 de la série «Informations statistiques» de l'Office statistique des Communautés européennes.

⁽³⁾ La version allemande est parue sous le n° 2/1966 de la série «Informations statistiques» de l'Office statistique des Communautés européennes.

		Date	Langues
N° 17	Les abattoirs dans la CEE I. Analyse de la situation	juin 1967	F D
N° 18	Les abattoirs dans la CEE II. Contribution à l'analyse des principales conditions de fonctionnement	octobre 1967	F D
N° 19	Situation et tendances des marchés mondiaux des principaux produits agricoles – « produits laitiers »	octobre 1967	F D ⁽¹⁾
N° 20	Les tendances d'évolution des structures des exploitations agricoles – Causes et motifs d'abandon et de restructuration	décembre 1967	F D
N° 21	Accès à l'exploitation agricole	décembre 1967	F D
N° 22	L'agrumiculture dans les pays du bassin méditerranéen – Production, commerce, débouchés	décembre 1967	F D
N° 23	La production de produits animaux dans des entreprises à grande capacité de la CEE – Partie I	février 1968	F D
N° 24	Situation et tendances des marchés mondiaux des principaux produits agricoles – « céréales »	mars 1968	F D
N° 25	Possibilités d'un service de nouvelles de marchés pour les produits horticoles non-comestibles dans la CEE	avril 1968	F D
N° 26	Données objectives concernant la composition des carcasses de porcs en vue de l'élaboration de coefficients de valeur	mai 1968	F D
N° 27	Régime fiscal des exploitations agricoles et imposition de l'exploitant agricole dans les pays de la CEE	juin 1968	F D
N° 28	Les établissements de stockage de céréales dans la CEE – Partie I	septembre 1968	F D
N° 29	Les établissements de stockage de céréales dans la CEE – Partie II	septembre 1968	F D
N° 30	Incidence du rapport des prix de l'huile de graines et de l'huile d'olive sur la consommation de ces huiles	septembre 1968	F D
N° 31	Points de départ pour une politique agricole internationale	octobre 1968	F D
N° 32	Volume et degré de l'emploi dans la pêche maritime	octobre 1968	F D
N° 33	Concepts et méthodes de comparaison du revenu de la population agricole avec celui d'autres groupes de professions comparables	octobre 1968	F D
N° 34	Structure et évolution de l'industrie de transformation du lait dans la CEE	novembre 1968	F D
N° 35	Possibilités d'introduire un système de gradation pour le blé et l'orge produits dans la CEE	décembre 1968	F D
N° 36	L'utilisation du sucre dans l'alimentation des animaux – Aspects physiologiques, technologiques et économiques	décembre 1968	F D

(1) Épuisé.

		Date	Langues
N° 37	La production de produits animaux dans des entreprises à grande capacité de la CEE – Partie II	février 1969	F D
N° 38	Examen des possibilités de simplification et d'accélération de certaines opérations administratives de remembrement	mars 1969	F D
N° 39	Evolution régionale de la population active agricole – I : Synthèse	mars 1969	F D
N° 40	Evolution régionale de la population active agricole – II : R.F. d'Allemagne	mars 1969	F D
N° 41	Evolution régionale de la population active agricole – III : Bénélux	avril 1969	F D
N° 42	Evolution régionale de la population active agricole – IV : France	mai 1969	F
N° 43	Evolution régionale de la population active agricole – V : Italie	mai 1969	F D
N° 44	Evolution de la productivité de l'agriculture dans la CEE	juin 1969	F D
N° 45	Situation socio-économique et perspectives de développement d'une région agricole déshéritée et à déficiences structurelles – Etude méthodologique de trois localités siciliennes de montagne	juin 1969	F I
N° 46	La consommation du vin et les facteurs qui la déterminent I. R.F. d'Allemagne	juin 1969	F D
N° 47	La formation de prix du hareng frais dans la Communauté économique européenne	août 1969	F D
N° 48	Prévisions agricoles – I : Méthodes, techniques et modèles	septembre 1969	F D
N° 49	L'industrie de conservation et de transformation de fruits et légumes dans la CEE	octobre 1969	F D
N° 50	Le lin textile dans la CEE •	novembre 1969	F D
N° 51	Conditions de commercialisation et de formation des prix des vins de consommation courante au niveau de la première vente – Synthèse, R.F. d'Allemagne, G.D. de Luxembourg	décembre 1969	F D
N° 52	Conditions de commercialisation et de formation des prix des vins de consommation courante au niveau de la première vente – France, Italie	décembre 1969	F D
N° 53	Incidences économiques de certains types d'investissements structurels en agriculture – Remembrement, irrigation	décembre 1969	F
N° 54	Les équipements pour la commercialisation des fruits et légumes frais dans la CEE – Synthèse, Belgique et G.D. de Luxembourg, Pays-Bas, France	janvier 1970	F

		Date	Langues
N° 55	Les équipements pour la commercialisation des fruits et légumes frais dans la CEE — R.F. d'Allemagne, Italie	janvier 1970	F F
N° 56	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale I. Autriche	mars 1970	F D
N° 57	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale II. Danemark	avril 1970	F D
N° 58	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale III. Norvège	avril 1970	F D
N° 59	Constatation des cours des vins de table à la production I. France et R.F. d'Allemagne	mai 1970	F D
N° 60	Orientation de la production communautaire de viande bovine	juin 1970	F
N° 61	Evolution et prévisions de la population active agricole	septembre 1970	F D
N° 62	Enseignements à tirer en agriculture d'expérience des «Revolving funds»	octobre 1970	F D
N° 63	Prévisions agricoles II. Possibilités d'utilisations de certains modèles, méthodes et techniques dans la Communauté	octobre 1970	F D
N° 64	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale IV. Suède	novembre 1970	F D
N° 65	Les besoins en cadres dans les activités agricoles et connexes à l'agriculture	décembre 1970	F D
N° 66	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale V. Royaume-Uni	décembre 1970	F D
N° 67	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale VI. Suisse	décembre 1970	F D
N° 68	Formes de coopération dans le secteur de la pêche I. Synthèse, R.F. d'Allemagne, Italie	décembre 1970	F D
N° 69	Formes de coopération dans le secteur de la pêche II. France, Belgique, Pays-Bas	décembre 1970	F D
N° 70	Comparaison entre le soutien accordé à l'agriculture aux Etats-Unis et dans la Communauté	janvier 1971	F D
N° 71	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale VII. Portugal	février 1971	F D
N° 72	Possibilités et conditions de développement des systèmes de production agricole extensifs dans la CEE	avril 1971	F D
N° 73	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale VIII. Irlande	mai 1971	D

		Date	Langues
N° 74	Recherche sur les additifs pouvant être utilisés comme révélateurs pour la matière grasse butyrique – Partie I	mai 1971	F ⁽¹⁾
N° 75	Constatation de cours des vins de table II. Italie, G.D. de Luxembourg	mai 1971	F D
N° 76	Enquête auprès des consommateurs sur les qualités de riz consommées dans la Communauté	juin 1971	F D I
N° 77	Surfaces agricoles pouvant être mobilisées pour une réforme de structure	août 1971	F D
N° 78	Problèmes des huileries d'olive Contribution à l'étude de leur rationalisation	octobre 1971	F I
N° 79	Gestion économique des bateaux pour la pêche à la sardine – Recherche des conditions optimales – Italie, Côte Méditerranéenne française I. Synthèse	décembre 1971	F I
N° 80	Gestion économique des bateaux pour la pêche à la sardine – Recherche des conditions optimales – Italie, Côte Méditerranéenne française II. Résultats des enquêtes dans les zones de pêche	décembre 1971	F I
N° 81	Le marché foncier et les baux ruraux – Effets des mesures de réforme des structures agricoles I. Italie	janvier 1972	F D
N° 82	Le marché foncier et les baux ruraux – Effets des mesures de réforme des structures agricoles II. R.F. d'Allemagne, France	janvier 1972	F D
N° 83	Dispositions fiscales en matière de coopération et de fusion d'exploitations agricoles I. Belgique, France, G.D. de Luxembourg	février 1972	F
N° 84	Dispositions fiscales en matière de coopération et de fusion d'exploitations agricoles II. R.F. d'Allemagne	février 1972	D
N° 85	Dispositions fiscales en matière de coopération et de fusion d'exploitations agricoles III. Pays-Bas	février 1972	N
N° 86	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale IX. Finlande	avril 1972	F D
N° 87	Recherche sur les incidences du poids du tubercule sur la floraison du dahlia	mai 1972	F D
N° 88	Le marché foncier et les baux ruraux – Effets des mesures de réforme des structures agricoles III. Pays-Bas	juin 1972	F D
N° 89	Agriculture et politique agricole de quelques pays de l'Europe occidentale X. Aperçu synoptique	septembre 1972	D

⁽¹⁾ Etude adressée uniquement sur demande.

		Date	Langues
N° 90	La spéculation ovine	Septembre 1972	F
N° 91	Méthodes pour la détermination du taux d'humidité du tabac	Octobre 1972	F
N° 92	Recherches sur les révélateurs pouvant être additionnés au lait écrémé en poudre – Partie I	Octobre 1972	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 93	Nouvelles formes de collaboration dans le domaine de la production agricole – I : Italie	Novembre 1972	F I
N° 94	Nouvelles formes de collaboration dans le domaine de la production agricole – II : Benelux	Décembre 1972	F N
N° 95	Nouvelles formes de collaboration dans le domaine de la production agricole – III : R.F. d'Allemagne	Décembre 1972	F D
N° 96	Recherche sur les additifs pouvant être utilisés comme révélateurs pour la matière grasse butyrique – Partie II	Janvier 1973	F ⁽¹⁾ D ⁽¹⁾
N° 97	Modèles d'analyse d'entreprises de polyculture-élevage bovin – I : Caractéristiques et possibilités d'utilisation	Janvier 1973	F D
N° 98	Dispositions fiscales en matière de coopération et de fusion d'exploitations agricoles – IV : Italie	Janvier 1973	F I
N° 99	La spéculation ovine II. France, Belgique	Février 1973	F
N° 100	Agriculture de montagne dans la région alpine de la Communauté I. Bases et suggestions d'une politique de développement	Février 1973	F D I
N° 101	Coûts de construction de bâtiments d'exploitation agricole – Étables pour vaches laitières, veaux et jeunes bovins à l'engrais	Mars 1973	F D
N° 102	Crédits à l'agriculture I. Belgique, France, G.D. de Luxembourg	Mars 1973	F D
N° 103	La spéculation ovine III. R.F. d'Allemagne, Pays-Bas	Avril 1973	F
N° 104	Crédits à l'agriculture II. R.F. d'Allemagne	Avril 1973	D
N° 105	Agriculture de montagne dans la région alpine de la Communauté II. France	Mai 1973	F D
N° 106	Intégration verticale et contrats en agriculture I. R.F. d'Allemagne	Juin 1973	F D
N° 107	Agriculture de montagne dans la région alpine de la Communauté III. R.F. d'Allemagne	Juin 1973	F D

(¹) Etude adressée uniquement sur demande.

		Date	Langues
N° 108	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » I. Royaume-Uni	Août 1973	F D
N° 109	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » II. Danemark, Irlande	Août 1973	F D E
N° 110	Nouvelles formes de collaboration dans le domaine de la production agricole IV. Synthèse	Septembre 1973	F D
N° 111	Modèles d'analyse d'entreprises de polyculture-élevage bovin II. Données technico-économiques de base Circonscription Nord-Picardie et région limoneuse du Limbourg belge	Septembre 1973	F
N° 112	La consommation du vin et les facteurs qui la déterminent II. Belgique	Septembre 1973	F N
N° 113	Crédits à l'agriculture III. Italie	Octobre 1973	F I
N° 114	Dispositions législatives et administratives concernant les résidus dans le lait, les produits laitiers et les aliments pour le cheptel laitier	Octobre 1973	F D
N° 115	Analyse du marché du porcelet dans l'optique d'une stabilisation du mar- ché du porc	Octobre 1973	F en prép. D
N° 116	Besoins de détente en tant que facteurs pour le développement régional et agricole	Novembre 1973	F
N° 117	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » III. Italie	Décembre 1973	F
N° 118	Nouvelles formes de collaboration dans le domaine de la production agricole V. France	Décembre 1973	F
N° 119	Intégration verticale et contrats en agriculture II. Italie	Décembre 1973	F E I
N° 120	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » IV. R.F. d'Allemagne	Janvier 1974	F en prép. D
N° 121	Production laitière dans les exploitations ne disposant pas de ressources fourragères propres suffisantes	Janvier 1974	F D N
N° 122	Le rôle des ports de la Communauté pour le trafic de céréales et de farines I. Synthèse pour les principaux ports français et italiens	Février 1974	F
N° 123	Le rôle des ports de la Communauté pour le trafic de céréales et de farines II. Monographies pour les principaux ports français de la Manche	Février 1974	F
N° 124	Le rôle des ports de la Communauté pour le trafic de céréales et de farines III. Monographies pour les principaux ports français de l'Atlantique	Février 1974	F

		Date	Langues
N° 125	Le rôle des ports de la Communauté pour le trafic de céréales et de farines IV. Monographies pour les principaux ports français de la Méditerranée	Février 1974	F
N° 126	Le rôle des ports de la Communauté pour le trafic de céréales et de farines V. Monographies pour les principaux ports italiens de la côte Ouest	Février 1974	F
N° 127	Le rôle des ports de la Communauté pour le trafic de céréales et de farines VI. Monographies pour les principaux ports italiens de la côte Est	Février 1974	F
N° 128	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » V. Pays-Bas	Mars 1974	F D
N° 129	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » VI. Résultats pour la Communauté européenne	Avril 1974	F D
N° 130	Utilisation de produits de remplacement dans l'alimentation animale	Mai 1974	F E
N° 131	Recherche sur les additifs pouvant être utilisés comme révélateurs pour la matière grasse butyrique – Partie III	Juin 1974	F ⁽¹⁾
N° 132	La consommation du vin et les facteurs qui la déterminent III. Pays-Bas	Juin 1974	F N
N° 133	Les produits dérivés de la pomme de terre	Août 1974	F
N° 134	Projections de la production et de la consommation de produits agricoles – « 1977 » VII. Belgique, Grand-Duché de Luxembourg	Septembre 1974	F
N° 135	La pêche artisanale en Méditerranée – Situation et revenus	Octobre 1974	F I en pré
N° 136	La production et la commercialisation de parties de volaille	Octobre 1974	F D
N° 137	Conséquences écologiques de l'application des techniques modernes de production en agriculture	Novembre 1974	F D
N° 138	Essai d'appréciation des conditions d'application et des résultats d'une politique de réforme en agriculture dans des régions agricoles difficiles I. Morvan	Décembre 1974	F
N° 139	Analyse régionale des structures socio-économiques agricoles – Essai d'une typologie régionale pour la Communauté des Six Partie I : Rapport	Janvier 1975	F
N° 140	Modèles d'analyse d'entreprises de polyculture-élevage bovin III. Données technico-économiques de base – Région Noordelijke Bouw- streek (Pays-Bas)	Janvier 1975	F
N° 141	Modèles d'analyse d'entreprises de polyculture-élevage bovin IV. Données technico-économiques de base – Plaine de Vénétie-Frioul (Italie)	Janvier 1975	F

(¹) Etude adressée uniquement sur demande.

		Date	Langues
N° 142	Recherches sur les révélateurs pouvant être additionnés au lait écrémé en poudre – Partie II	Février 1975	F ⁽¹⁾
N° 143	Cartes des pentes moyennes I. Italie	Mars 1975	F I en prép.
N° 144	Intégration verticale et contrats en agriculture III. Belgique	Avril 1975	F en prép. N
N° 145	Intégration verticale et contrats en agriculture IV. Aperçu synoptique	Avril 1975	F E
N° 146	Crédits à l'agriculture IV. Danemark	Avril 1975	E
N° 147	Crédits à l'agriculture V. Royaume-Uni	Avril 1975	E
N° 148	Teneur en métaux lourds des jus de fruits et produits similaires	Avril 1975	F D

(¹) Etude adressée uniquement sur demande.

